Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

168. BAND, 2. HEFT

MIT 19 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 12. JUNI 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 168 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Rao, G. Jagga, and K. Bhaskara Rao, Cerimetric Determination of Mercury(I) . . 81

Rao, K. Bhaskara, and G. Jagga Rao, Cerimetric Determination of Thallium(I) . . 83

Tewari, S. N., and D. N. Tripathi, Paper Chromatographic Identification of Barbiturates in Toxicological Analysis 86

Fehér, F., S. Eckhard und K. H. Sauer, Die analytische Charakteristik des käuflichen und des gereinigten Schwefels. Beiträge zur Chemie des Schwefels, 54. Mit 8 Textabbildungen 88

Leeb, A. J., und F. Hecht, Die Bestimmung von Kupfer in Stahl, Ferrolegierungen, Aluminium, Chrom, Kobalt, Mangan und Nickel. Extraktionsverfahren mit 2,2'-Dichinolyl. Mit 1 Textabbildung 101

Riedel, K., Eine neue maßanalytische Methode zur indirekten Bestimmung von Phosphat mit Äthylendiamintetraacetat 106

Sant, Suseela B., Electrometric Titration of Alkaline Ferricyanide with Hydrazine Sulfate and Arsenic(III). With 1 Figure in the Text 112

Croon, W., und H. Croon, Physikalisch-chemische Meßmethoden zur Ermittlung optimaler Bedingungen in der Papierelektrophorese. Mit 2 Textabbildungen 115

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Cerimetric Determination of Mercury (I)

By

G. Jagga Rao and K. Bhaskara Rao

(Received September 4, 1958)

Willard and Young[1] developed a cerimetric method for the estimation of mercurous sulphate. The method consists in the oxidation of mercurous salt in hot 1.0 N sulphuric acid solution by a large excess of ceric sulphate and titration of the excess electrometrically with standard solution of ferrous sulphate. According to the results reported by Willard and Young, the quantitative oxidation of mercurous sulphate is assured in about 30 minutes at the high temperature employed and when the ceric sulphate concentration is about 20 times in excess of that required to oxidise the mercurous salt taken. The method suffers from the defect that a large concentration of mercuric salt interferes necessitating a blank correction for the action of the mercuric salt on ceric sulphate in hot solution. If more than 30—35 mg of mercurous mercury is present in a sample, it is always necessary to run a blank determination, using the same quantities of reagents and the same procedure as for the unknown. An amount of mercuric sulphate free from mercurous ion, approximately equal to that in the unknown should be added to the blank before heating.

It is evident from the experiments of Willard and Young that the reaction between mercurous sulphate and ceric sulphate in sulphuric acid medium is very slow. The author has tried to improve the speed of the same reaction with the aid of a suitable catalyst. Copper sulphate, manganous sulphate, osmium tetroxide and iodine monochloride have been tried as catalysts in sulphuric acid medium and found to be ineffective even at the temperature of the boiling water bath. However, the author has found from a number of experiments of qualitative nature that, (1) the reaction between mercurous mercury and ceric sulphate proceeds more rapidly in hydrochloric acid medium than in sulphuric acid medium, (2) the speed of oxidation of mercurous chloride by ceric sulphate increases with an increase in the concentration of hydrochloric acid and (3) the reaction in hydrochloric acid medium is catalysed by iodine monochloride. It has also been observed that in the presence of 2—5 ml of 0.02 M iodine monochloride in a total volume of 50 ml, the reaction proceeds rapidly enough to provide a direct titration of mercury(I) in

about 4 N hydrochloric acid. But the presence of such large amounts of iodine monochloride makes the detection of the end point, using internal redox indicators, rather difficult as the redox indicators like ferroin, N-phenyl anthranilic acid and diphenyl benzidine get destroyed during the titration under such conditions. Hence, the author has employed the so called iodine monochloride endpoint using carbon tetrachloride layer as an extractive indicator. The procedure adopted is as follows:

An adequate volume of mercurous salt solution is pipetted into a 250 ml iodine flask followed by the addition of 5 ml of 0.02 M iodine monochloride solution and the requisite amounts of concentrated hydrochloric acid and water to make up to 50 ml. The flask is then cooled and 5 ml of carbon tetrachloride are added. The mixture is titrated with a standard solution of ceric sulphate from the burette. The precipitate of the mercurous chloride gradually gets dissolved during the titration. At the end point, the solution becomes clear and the purple colour of the carbon tetrachloride layer disappears. Efficient shaking is required towards the end of the titration. The end point is found to be sharp and reversible.

The results of experiments carried out to study the influence of the hydrochloric acid concentration on the titre value are recorded in Table 1.

Table 1. *Influence of Hydrochloric Acid Concentration on the Cerimetric Titration of Mercury(I)*
Amount of mercury(I) taken = 0.4918 millimols

Overall concentration of hydrochloride acid	Amount of mercurous salt found in millimoles
1.0 N	0.5244
2.0 N	0.5020
3.0 N	0.4910
4.0 N	0.4913
5.0 N	0.4912

Table 2. *Cerimetric Determination of Mercury(I)*

Amount of mercurous salt taken in millimoles	Amount of mercurous salt found in millimoles
0.1225	0.1221
0.2456	0.2450
0.3678	0.3672
0.4915	0.4903
0.6135	0.6139
0.8592	0.8595
0.9835	0.9821

It is seen from the above results that the titration gives satisfactory results only when the hydrochloric acid concentration is kept above 3 N. At lower acidities the titre values obtained are higher than the true value. A large number of determinations of mercury(I) have been carried out under the optimum conditions prescribed and some typical results are given in the Table 2.

The above results show that the direct cerimetric titration of mercurous mercury gives accurate results under the conditions prescribed. The author has also carried out experiments to see whether the sulphate ion has got any retarding effect on the reaction. It has been observed that the presence of sulphate ion up to an overall concentration of 1.0 N does not affect the titration. But when the overall concentration of sulphate is 2.0 N, errors ranging from 5 to 10 percent are obtained.

Summary

A new cerimetric procedure has now been developed for the direct volumetric titration of mercury(I) to an iodine monochloride end point. This new method has the advantages, (1) it gives a direct titration, (2) the determination can be made at the room temperature and (3) the method does not involve any correction factors.

The authors wish to express their grateful thanks to the Ministry of education, Government of India, for the award of a Research Scholarship and the authorities of the Andhra University for providing research facilities.

References

[1] Willard, H. H., and Ph. Young: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 557 (1930).

Dr. K. Bhaskara Rao, M. Sc., D. Sc., Scientific Officer, Test Laboratory Hindusthan Aircraft Private Ltd., Bangalore (India)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Cerimetric Determination of Thallium(I)

By

K. Bhaskara Rao and G. Jagga Rao

(Received September 4, 1958)

The use of ceric sulphate as a volumetric oxidising agent for the determination of thallium(I) was first investigated by Berry[1] and Willard and Young[3] independently. Berry titrated thallous chloride with ceric sulphate to the iodine monochloride end point. He stated that ordinarily ceric sulphate does not react with thallous salts; and that even when iodine monochloride is present as catalyst the reaction does not proceed to completion. Willard and Young titrated thallium(I) in hydrochloric acid medium with ceric sulphate detecting the end point potentiometrically. The potentiometric titration is reported to give satisfactory results over a wide range of conditions (1) at the room temperature, if a large amount of hydrochloric acid (60 ml of conc. HCl per 200 ml) is present and if the thallium content is not too high, (2) at a higher temperature, if the volume of hydrochloric acid used is less or if the thallium content is large enough to cause much thallous chloride to be precipitated by the hydrochloric acid present. In many of the reactions the equilibrium reached rather slowly towards the end point. A sudden break in potential was followed by a slow increase for a minute or two. At temperatures below 60° C the end point break amounted to 200—250 mv per 0.02 ml of 0.1 N solution of ceric sulphate; but in the titrations made above 60° C the potential break amounted to only 40—100 mv. In the visual titrations, using the pale yellow colour of the ceric ions as the indicator, Willard and Young found that the results are satisfactory

only when the temperature is between 75° and 98° C and a smaller volume of acid is used (20 ml of concentrated HCl for 200 ml total volume). Willard and Young[4] have also titrated thallous sulphate with a solution of ceric sulphate in 2 N hydrochloric acid medium at 50° C using 5 ml of 0.005 M iodine monochloride as catalyst. The end point is detected employing ferroin as indicator. They reported precise results. Swift and Garner[2] employed the iodine monochloride end point for the titration of thallium(I) in hydrochloric acid medium with ceric sulphate and found that the results are not precise. The positive error decreased on shaking during the titration. They have also shown experimentally that the high results are not entirely due either to the slow rate of reaction or to the oxidation of chloride ions.

In the present communication, the author has reported his observations in his investigation on the cerimetric titration of thallium(I).

Experimental

About 0.05 M thallium sulphate solution is prepared by dissolving an accurately weighed quantity of thallium carbonate (E. Merck) in dilute sulphuric acid. The solution is standardised by the iodate method of Swift and Garner.

The ceric sulphate solution employed in this investigation is prepared from cerous oxalate supplied by May and Baker Company.

0.005 M iodine monochloride solution used in these experiments is prepared as described by Willard and Young.

Titrations to the Visual End Point

Two series of experiments have been carried out at the room temperature in which the thallous solution is titrated directly with ceric sulphate in hydrochloric acid medium to a visual end point using ferroin as indicator. In the first series, the overall hydrochloric acid concentration and the amount of iodine monochloride are kept constant (5 ml of 0.005 M iodine monochloride and HCl to keep the overall acidity at 2 N) and the total volume is varied between 50 and 200 ml. It has been found that the speed of the reaction increased with a decrease in the total volume. But in no case the reaction is rapid enough to be recommended for a rapid direct titration at the room temperature. In the second series, the amount of iodine monochloride is varied from 1 to 5 ml (of 0.005 M) keeping the total volume constant at 50 ml and the overall hydrochloric acid concentration at 1 N. Here the speed of the reaction (as noticed by the change of color of the ferroin indicator) has been observed to increase with increasing amount of iodine monochloride. These two series of experiments indicate that iodine monochloride has a definite catalytic effect on the reaction between thallium(I) and ceric sulphate in hydrochloric ciad medium. Nevertheless, the author has found that a rapid titration of thallium(I) is not possible at the room temperature whatever be the concentration of the catalyst employed.

In another series of experiments carried out at the higher temperatures, the following observations have been made. (1) Titration is not possible even at temperatures varying from 40°—70° C in 1 N hydrochloric acid using 1 ml of 0.005 M iodine monochloride for 50 ml of total volume. (2) Titration is possible at 50° C if the hydrochloric acid concentration is kept at 2 N and 1 ml of the catalyst solution is used for 50 ml of total volume. Even under these conditions the titration should be carried out dropwise towards the end. The concentration of hydrochloric acid could not be increased to 3 N and above as the ferroin indicator fails to function properly in the presence of large amounts of hydrochloric acid and iodine monochloride.

Titrations to the Potentiometric End Point

The preliminary experiments of the authors confirmed the findings of WILLARD and YOUNG that it is not possible to carry out the potentiometric titration of thallium(I) with ceric sulphate, if the hydrochloric acid concentration is below 3 N. However, the authors have found that the titration can be carried out without any difficulty at the room temperature even in 1.0 N hydrochloric acid, if iodine monochloride is used as catalyst (5 ml of 0.005 M iodine monochloride is used in a total volume of 50 ml). The authors have also studied the influence of hydrochloric acid concentration on the potentiometric titration of thallium(I) with ceric sulphate in the presence of iodine monochloride as catalyst. It has been found that the potential break at the end point decreases with increasing concentration of hydrochloric acid. The potential break at the end point is 264 millivolts in 1.0 N hydrochloric acid for 0.03 ml of about 0.05 N ceric sulphate, whereas it is 204 millivolts for the titration in 2.0 N acid and only 110 millivolts for the titration in 3.0 N acid. It is not, therefore,

Table. *Cerimetric Determination of Thallium(I) Using Iodine Monochloride Catalyst* 5 ml of about 0.05 M thallium(I) solution + 5 ml of 0.005 M iodine monochloride + hydrochloric acid to keep the overall acidity at 1.0 N + water to make up the total volume to 50 ml—titrated with a standard solution of about 0.05 N ceric sulphate to a potentiometric end point

Amount of thallium(I) taken in millimols	Amount of thallium(I) found in millimols	Amount of thallium(I) taken in millimols	Amount df thallium(I) found in millimols
0.0815	0.0813	0.2127	0.2132
0.1124	0.1126	0.2648	0.2640
0.1456	0.1451	0.2895	0.2889
0.1763	0.1756		

advantageous to work at concentrations of hydrochloric acid higher than 1.0 N. A number of determinations of thallium(I) have been carried out at 1.0 N hydrochloric acid cencentration under the conditions proposed by the author and some typical results are given in the Table.

The results of the Table indicate that the newly proposed catalysed cerimetric method gives satisfactory results for the determination of thallium(I). This new method has the advantage that the titration can be conducted at the room temperature and at a low concentration of hydrochloric acid (1.0 N).

Summary

The cerimetric determination of thallium(I) has been reinvestigated. A new procedure for the potentiometric titration of thallium(I) with ceric sulphate at the room temperature and at a low concentration of hydrochloric acid (1.0 N) has been developed using iodine monochloride as catalyst.

The authors wish to express their grateful thanks to the Ministry of Education, Government of India, for the award of a Research Scholarship and the authorities of the Andhra University for providing research facilities.

References

[1] Berry, A. J.: Analyst **54**, 463 (1929). — [2] Swift, E. H., and C. S. Garner: J. Amer. chem. Soc. **58**, 113 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **109**, 43 (1937). — [3] Willard, H. H., and Ph. Young: J. Amer. chem. Soc. **52**, 36 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **83**, 204 (1931). — [4] Willard, H. H., and Ph. Young: J. Amer. chem. Soc. **55**, 3260 (1930).

Dr. K. Bhaskara Rao, M. Sc., D. Sc., Scientific Officer, Test Laboratory Hindusthan Aircraft Private Ltd., Bangalore (India)

„Clinical Laboratory", 18/3A, The Mall, Kanpur, India

Paper Chromatographic Identification of Barbiturates in Toxicological Analysis

By

Swarup Narain Tewari and Dharam Narain Tripathi

(Received Dezember 30, 1958)

Enough literature has accumulated for the detection of barbiturates. Hübner and Pfeil[1] detected barbiturates from the protein-free liquids (p_H 3) extracted with ether. The residue dissolved in methanol was applied to paper for chromatography. Barbiturates appear as violet spots when sprayed with ammoniacal cobalt nitrate solution. Riebeling and Burmeister[2] extracted the barbiturates from urine and identified on a chromatogram by means of ultraviolet light. The present paper gives the scheme of extraction of barbiturates from viscera and their identification by paper chromatographic technique.

Experimental

Extraction. The viscera are chopped and minsed, acidified with a few drops of acetic acid and placed into a large flask with the rectified spirit. The viscera is boiled by keeping the flask in a water bath at a temperature of 65° C. After the digestion the material is filtered into a flat basin, the solid left over is again digested with alcohol and the process repeated several times. All the subsequent filtrates are mixed with the first one and evaporated to dryness on a waterbath. When the filtrate has acquired a syrupy consistency 10 ml of a half percent acetic acid is added slowly while stirring it. It is then filtered into a separating funnel having a filter paper and the barbiturates are extracted by ether in the acid medium. The ether extract is treated with charcoal, filtered and the ether removed. The residue is dissolved in a little methanol and the solution applied to Whatman No. 1 filter paper for chromatography.

Paper Chromatography. Whatman No. 1 filter paper circular sheets of 18 cm diameter are used. A drop of the suspected solution is placed at the centre of the circular sheet. The solvent feeding wick is applied at the centre of the spot of the filter paper which is placed on a petri dish containing the solvents. Another petri dish acts as a cover. The temperature of the chromatographic chamber is maintained at $10° \pm 1°$ C. The solvent used is a mixture of isopropyl alcohol, chloroform and 25% aqueous ammonia (5 : 4 : 1). The time for the development of the chromatogram is 30 minutes. The circular sheets are taken out, dried at room temperature and then at 60° C for 10 minutes. The observations are made under 254 mμ ultra violet light where the circular bands of suspected barbiturates give fluorescence. When the filter paper sheets are sprayed with a 1% solution of cobalt nitrate in absolute alcohol, dried and held over ammonia vapours, circular bands of violet-pink colour indicate the presence of barbiturates. The standard chromatograms of known barbiturates are also prepared under the same conditions for comparison with the unknown ones.

More work on the quantitative estimations of barbiturates will be reported in due course.

References

[1] Hübner, G., and E. Pfeil: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **296**, 225 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 221 (1956). — [2] Riebeling, C., and H. Burmeister: Klin. Wschr. **32**, 1057 (1954).

Swarup Narain Tewari and Dharam Narain Tripathi
18/3A, The Mall, Kanpur (India)

Chemisches Institut der Universität Köln
und Max-Planck-Institut für Eisenforschung Düsseldorf

Die analytische Charakteristik des käuflichen und des gereinigten Schwefels *

Beiträge zur Chemie des Schwefels, 54

Von
F. Fehér, S. Eckhard und K. H. Sauer **

Mit 8 Textabbildungen

(Eingegangen am 16. Januar 1959)

Der flüssige Schwefel besteht im wesentlichen aus den beiden Formarten S_λ (achtgliedrige Schwefelringe) und S_μ (Ketten verschiedener Länge). Die S_8-Ringe brechen mit steigender Temperatur auf und bilden durch Assoziation die polymere Erscheinungsform. Es besteht die Auffassung, daß die Entstehung hochgliedriger Ketten durch Anlagerung von Fremdsubstanzen verhindert wird. Verunreinigungen haben demnach einen Einfluß auf die Struktur und damit auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des flüssigen Schwefels. Zur Messung physikalischer Konstanten wird deshalb in neuerer Zeit größter Wert auf die Reinigung des Schwefels gelegt. Besonders ein von Bacon u. Fanelli[1] entwickeltes Verfahren scheint den Reinheitsforderungen weitgehend zu entsprechen. Eine Entscheidung über die Leistungsfähigkeit dieser Methode kann erst getroffen werden, wenn die Schwefelproben analytisch charakterisiert sind***; erst dann kann der Einfluß der Fremdstoffe auf die Struktur des flüssigen Schwefels systematisch untersucht werden.

Es erschien uns deshalb angebracht, geeignete Analysenverfahren zu ermitteln bzw. bekannte Bestimmungsmethoden für die einzelnen Elemente so abzuwandeln, daß eine schnelle quantitative Untersuchung aller Verunreinigungen im Schwefel möglich ist. Es wurden zwei käufliche Schwefelsorten, die beide aus Gasreinigungsmasse gewonnen sind, vor und nach der Reinigung untersucht. Die Reinigung erfolgte nach der von Bacon u. Fanelli beschriebenen Methode.

---

* Vortrag, gehalten auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker — Fachgruppe „Analytische Chemie" — am 25. Oktober 1958 in Marburg/Lahn.

** Dissertation, Chemisches Institut der Universität Köln.

*** Mit der Untersuchung eines nach v. Wartenberg [Z. anorg. allg. Chem. **286**, 243 (1956)] gereinigten Schwefels sind wir gegenwärtig beschäftigt und werden demnächst darüber berichten.

Diese Autoren reinigen den Schwefel durch 120stündiges Kochen mit Magnesiumoxyd und durch mehrmaliges Filtrieren. Durch das längere Kochen werden Kohlenstoff-Schwefelverbindungen und Sulfane zersetzt. Schwefelwasserstoff entweicht gasförmig, der Kohlenstoff wird elementar ausgeschieden. Metallische Verunreinigungen bilden Sulfide, die ebenfalls ausfallen und mit dem ausgeschiedenen Kohlenstoff und dem zugesetzten Magnesiumoxyd abfiltriert werden. Der Zusatz von MgO dient neben der besseren Abscheidung des Kohlenstoffs zur Neutralisation anwesender Säuren.

Die Kohlenstoffbestimmung

Für die Bestimmung des Kohlenstoffs erschien ein von SCHMIDTS u. BAASCH[11] entwickeltes Leitfähigkeitsverfahren geeignet, dessen Anwendung auf die Analyse von Kohlenstoff in Stahl KOCH u. MALISSA[8] beschrieben haben.

Nach diesem Verfahren wird die Stahlprobe in einem Verbrennungsofen im Sauerstoffstrom verbrannt und die Leitfähigkeitsänderung gemessen, die eine verdünnte Natronlauge beim Durchleiten des entstehenden Kohlendioxyds erfährt. Die Analysenmeßzelle und eine Vergleichsmeßstrecke sind zu Beginn einer Bestimmung mit Natronlauge gleicher Konzentration gefüllt. Das kohlendioxydhaltige Verbrennungsgas strömt nur durch die Meßzelle. Während der Absorption wird die Leitfähigkeitsdifferenz beider Meßstrecken von einem Kompensationslinienschreiber aufgezeichnet. Durch die Anwendung der Differenzmessung wird das Verfahren weitgehend von systematischen Meßfehlern befreit. Die Verbrennungsgase dürfen kein Schwefeldioxyd enthalten. Da im Stahl auch Spuren Schwefel enthalten sind, wird vor die Meßzelle ein Gefäß mit Lewatit zur Absorption von SO_2 geschaltet.

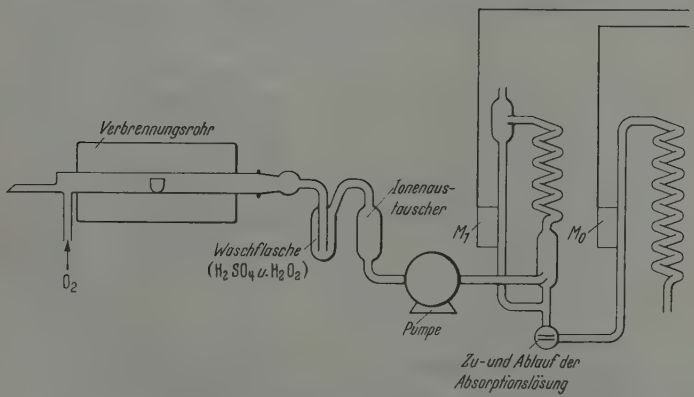

Abb. 1. Apparatur für die Kohlenstoffbestimmung. M_0 Meßzelle; M_1 Vergleichsmeßstrecke

Dieses Analysenverfahren ist im wesentlichen übernommen worden. Lediglich die bei der Verbrennung des Schwefels entstehenden großen Mengen störender Schwefeloxyde lassen sich durch den Lewatitaustauscher nicht entfernen. Die Analysensubstanz wird von uns deshalb

mit der 10fachen Menge Bleidioxyd vermischt und dann verbrannt. Das Bleidioxyd bindet je nach den Verbrennungsbedingungen 40—60% des Schwefels als Bleisulfat. Die Verbrennungsgase strömen dann durch eine Reaktionsflüssigkeit, die aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd besteht und das restliche SO_2 zu SO_3 oxydiert. Diese Vorlage wird auf $-50°$ C abgekühlt, um den Dampfdruck der Schwefelsäure so niedrig wie möglich zu halten. Bei $-50°$ C ist das Gemisch noch dünnflüssig. Zur Sicherung wird auch die Lewatitvorlage beibehalten. Abb. 1 (S. 89) zeigt schematisch die Apparatur für die Kohlenstoffbestimmung.

Die von Koch u. Malissa für das Verfahren angegebene Empfindlichkeit betrug 2 μg Kohlenstoff je Millimeter Schreiberausschlag. Sie verwandten als Absorptionsflüssigkeit eine 0,005 n Natronlauge. Wir benutzten 0,001 n Natronlauge, wodurch die Empfindlichkeit auf etwa 0,5 μg C/mm Ausschlag gesteigert werden konnte. Die Kohlenstoffanalyse benötigte eine Einwaage von 100 mg Schwefel. Die Dauer einer Analyse betrug 2—3 min.

Die Anreicherung der anorganischen Verunreinigungen

Zur Anreicherung der anorganischen Verunreinigungen im Schwefel werden größere Mengen Schwefel verbrannt und die Rückstände untersucht. Um Verluste, die durch Verdampfen leicht flüchtiger Fremdstoffe auftreten können, mit Sicherheit zu vermeiden, erfolgt die Verbrennung in der in Abb. 2 dargestellten Verbrennungsapparatur aus Quarz.

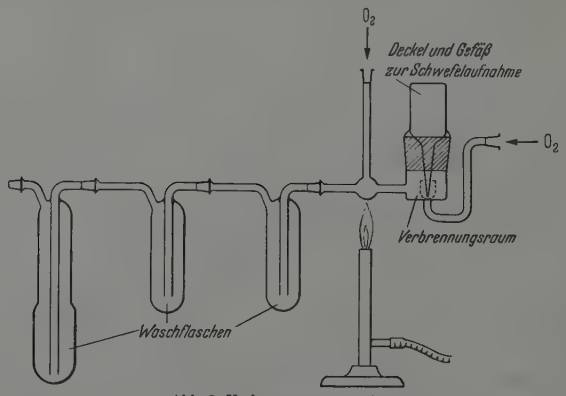

Abb. 2. Verbrennungsapparatur

Der Verbrennungsraum ist durch ein mit einem Schliff versehenes, sich nach unten zu einer Capillare verjüngendes Gefäß verschließbar. Dieses dient gleichzeitig zur Aufnahme des flüssigen Schwefels, der durch das Capillarrohr in einen Mikroplatintiegel (1 ml Fassungsvermögen) fließt, wo er verbrennt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird vermittels eines gereinigten Sauerstoffstroms so geregelt, daß

der verbrannte Schwefel durch neu zufließenden gerade ergänzt wird. Die Reaktionswärme reicht aus, den Schwefel im Vorratsgefäß flüssig zu halten. Häufig erfolgt im Verbrennungsraum die Umsetzung zu SO_2 nicht vollständig. Man führt nochmals Sauerstoff zu und erhitzt zur Nachverbrennung die kugelförmige Erweiterung im Ableitungsrohr. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden durch 3 Waschflaschen zurückgehalten, die zusammen mit etwa 15 ml dreifach dest. Wasser beschickt sind. Nach der Verbrennung wird die Apparatur sorgfältig mit ebenfalls dreifach dest. Wasser ausgewaschen, wozu 25 ml genügen. Die Spülflüssigkeit überführt man in den Platintiegel und dampft ein. Aus je 500 g der beiden gereinigten Schwefelsorten erhielten wir auf diese Weise 0,8 bzw. 1,4 mg Rückstand.

Die Analyse der Verbrennungsrückstände

1. Qualitative Analyse

Die Durchführung einer quantitativen Mikroanalyse wird wesentlich erleichtert, wenn die qualitative Zusammensetzung der Analysensubstanz bekannt ist. Eine qualitative Übersichtsanalyse erhält man schnell und sicher spektralanalytisch.

In die Bohrung einer Graphitelektrode werden etwa 0,3 mg Verbrennungsrückstände gebracht und im Wechselstromhochspannungsbogen angeregt. Als Gegenelektrode dient ebenfalls eine Kohleelektrode. Die Aufnahme der Spektren erfolgt mit einem leistungsfähigen Spektrographen zwischen 2100 und 4600 Å. In diesem Gebiet liegen nahezu alle empfindlichen Linien der mit der Emissionsspektralanalyse erfaßbaren Elemente. Für den qualitativen Nachweis empfiehlt sich die Benutzung des größten vorhandenen Spektrographen, um die besten Bedingungen für die Spurenanalyse zu erreichen. Wir verwandten einen 1,5 m-Konkavgitterspektrographen (ARL). Die Kohleelektroden wurden vorher spektralanalytisch unter den gleichen Bedingungen auf ihre Reinheit geprüft. Störende Verunreinigungen ließen sich nicht nachweisen. Bei der Auswertung der Spektren wurden in den Schwefelrückständen mit Sicherheit Aluminium, Silber, Barium, Wismut, Calcium, Chrom, Kupfer, Eisen, Kalium, Magnesium, Natrium, Mangan, Nickel, Phosphor, Blei, Silicium, Strontium, Titan und Zink identifiziert. Für den Nachweis der Alkalien lieferte die Anregung in einer Flamme die beste Nachweisempfindlichkeit. Die flammenphotometrische Untersuchung der Rückstände erbrachte jedoch keine weiteren Alkalien. Nach der beschriebenen Methode konnten praktisch die Elemente mit einer höheren Ordnungszahl als Wismut, ferner Gase, Halogene, die Seltenen Erden, Kohlenstoff, Selen und Tellur nicht erfaßt werden.

Die im Schwefel ebenfalls als Verunreinigung vermuteten Elemente Arsen, Antimon, Selen und Tellur konnten weder spektrochemisch noch mikrochemisch ermittelt werden. Zur Kontrolle der angewendeten Verfahren wurde Schwefel mit kleinen bekannten Mengen dieser Elemente verunreinigt und analysiert. Es ergab sich, daß der vorliegende Schwefel weniger als 10^{-6} % an diesen Elementen enthalten muß. Das Fehlen des ständigen Schwefelbegleiters Selen erscheint zunächst bemerkenswert, erklärt sich aber durch die Vorgeschichte dieser Schwefelsorten, die aus Gasreinigungsmasse gewonnen wurden.

Spektrochenische Methoden vereinigen hohe Nachweisempfindlichkeit mit geringem Substanzverbrauch. Die durch die Übersichtsanalyse gefundenen Verunreinigungen wurden daher mit Ausnahme des Phosphors quantitativ spektralanalytisch bestimmt.

2. Quantitative Bestimmungen durch Lösungsspektralanalyse

Zur quantitativen Untersuchung der Verbrennungsrückstände ist es vorteilhaft, das Probegut aufzuschließen und eine Lösungsspektralanalyse durchzuführen. Eckhard, Koch u. Mahr[3] haben ein Verfahren zur spektrochemischen Analyse isolierter Gefügebestandteile des Stahls angegeben, das mit Substanzmengen von weniger als 1 mg durchführbar ist und uns für die Analyse der Schwefelrückstände brauchbar erschien.

Es werden etwa 0,5 mg Substanz mit der 40fachen Menge spektralreinem Borax aufgeschlossen. Die Schmelze löst man in einer kobaltchloridhaltigen 10%igen Citronensäurelösung, welche alle Metalle nebeneinander komplex in Lösung hält. Kobalt wird im festen Verhältnis zur Einwaage zugesetzt und dient als Vergleichselement (innerer Standard). Die Lösung wird auf spektralreine Kohle aufgebracht und im Hochspannungsfunken angeregt. Diese Methode ist für die Elemente Eisen, Chrom, Aluminium, Mangan, Silicium, Titan, Calcium und Magnesium beschrieben. Als Spektrograph wird der Einprismenquarzspektrograph Q 24 (Zeiss) benutzt, die Gehalte der untersuchten Substanzen an den einzelnen Elementen betragen 1% und mehr.

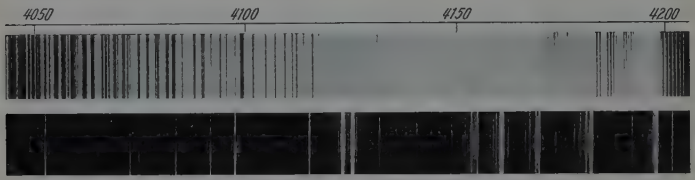

Abb. 3. Störung durch Cyanbanden; oben: Kohlebogen in Luft; unten: Kohlebogen in Argon

Da die qualitative Untersuchung die Abwesenheit von Kobalt erbracht hatte, konnte es als innerer Standard beibehalten werden. Es durfte jedoch nicht erwartet werden, daß im übrigen die Methode unverändert übernommen und lediglich durch Aufstellung neuer Eichkurven auf die qualitativ gefundenen Elemente ausgedehnt werden konnte. In den linienreichen Spektren war beim Auftreten neuer Elemente mit Koinzidenzen zu rechnen, zumindest bei Benutzung des Quarzspektrographen Q 24 im langwelligen Ultraviolett. Weiter lag die Konzentration der Elemente in den Rückständen der gereinigten Schwefelsorten mit Ausnahme von Eisen und Silicium unter 1%, so daß die Nachweisgrenze des beschriebenen Verfahrens unterschritten wurde. Nur die Eisen- und Siliciumbestimmung konnten unverändert durchgeführt werden.

Zur Analyse der übrigen Elemente mußten wir neue Wege beschreiten. Für die Bestimmung von Al, Ca, Cu, Mg, Mn, Zn und Ti setzten wir den 1,5 m-Gitterspektrographen ein. Die Anregung erfolgte im Wechselstromhochspannungsbogen (4400 V, 2 Amp.). Damit wurde die Nachweisempfindlichkeit sowohl durch den leistungsfähigeren Spektrographen als auch durch die empfindlichere Bogenanregung verbessert. Die Analyse

von Ca, Cu, Mg und Ti konnte so einwandfrei durchgeführt werden. Die Auswertung der empfindlichsten Linien der Elemente Al, Mn und Zn wurde dagegen durch das Auftreten von Cyanbanden gestört. Um diese zu unterdrücken, erfolgte die Anregung in einer Argonatmosphäre unter Verwendung einer Küvette nach SCHÖNTAG[12]. Da das Argon noch mit Stickstoff verunreinigt war, ließen sich die Cyanbanden nicht vollständig unterdrücken. Sie waren jedoch so geschwächt, daß eine quantitative Auswertung der Analysenlinien möglich war. In Abb. 3 sind 2 Spektrenausschnitte gezeigt, die durch Brennen eines Bogens in Luft und in Argon erzeugt worden sind. Abb. 3 demonstriert eindeutig den Einfluß der Argonatmosphäre.

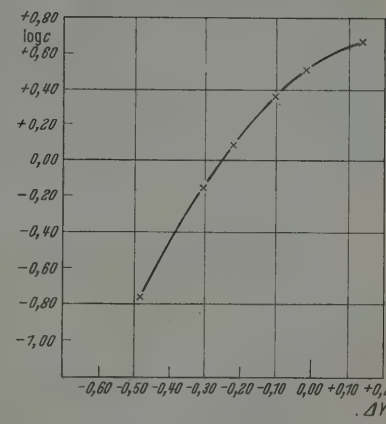

Abb. 4. Eichkurven für Magnesium

Zur Aufstellung der erforderlichen Eichkurven wurden für jedes Element mehrere Eichlösungen bereitet und auf die gleiche Weise wie die Analysenlösungen abgefunkt. Abb. 4 zeigt als Beispiel die für Magnesium erhaltene Eichkurve.

3. Quantitative Bestimmungen durch Anregung fester Proben

Die Elemente Silber, Barium, Wismut, Chrom, Nickel, Blei und Strontium konnten durch Lösungsanalyse nicht quantitativ bestimmt werden. Die empfindlichsten Ag- und Bi-Linien ließen sich, bedingt durch zu starken Untergrund, nicht mit ausreichender Genauigkeit auswerten. Die empfindlichsten Ni- und Sr-Linien wurden auch beim Arbeiten in einer Argonatmosphäre durch die Reste der Cyanbanden gestört. Linien von Ba, Cr und Pb sowie P, die in der Übersichtsanalyse festgestellt wurden, tauchten bei der Lösungsanalyse nicht mehr auf. Zur Umgehung dieser Schwierigkeiten erfolgte die Bestimmung dieser Elemente durch Anregung fester Proben.

Die Verbrennungsrückstände werden mit der 5fachen Gewichtsmenge Borax aufgeschlossen, der Mindestmenge, die einen sicheren Aufschluß garantiert. Anschließend wird die Schmelze abgeschreckt, so daß sie leicht aus dem Tiegel entfernt werden kann. Um Eichunterlagen zu erhalten, teilt man den Aufschluß in mehrere gleiche Teile und versetzt diese mit kleinen Mengen einer Boraxschmelze, die die gesuchten Metalle in bekannter Konzentration enthält. Durch erneutes Schmelzen werden die Zusätze mit dem aufgeschlossenen Probegut innig gemischt. Eine Probe wird ohne Zusatz gelassen. Für die Spektralaufnahmen werden wieder

spektralreine Kohlen benutzt. Als Kathode dient ein Stift, dessen Ende in einem stumpfen Kegel ausläuft. Die Anode ist mit einer Bohrung von 1 mm Tiefe und 1,5 mm Durchmesser versehen. In diese Bohrung gibt man 0,4—0,7 mg der bereiteten Schmelze. Damit zu Beginn der Anregung keine Verluste durch Spritzen entstehen, wird das beschickte Ende der Anode mit einem Gleichstrombogen, der durch eine in halber Höhe der Elektrode seitlich angesetzte Hilfselektrode erzeugt wird, kurz bis zur Rotglut erhitzt (Abb. 5). Dabei fließen die aufgebrachten Teile der Boraxschmelze zu einer Perle zusammen, die nach dem Erkalten fest in der Bohrung der Elektrode haftet. Es kann jetzt ohne Spritzverluste angeregt werden. Die Aufnahme der mit dem hochempfindlichen Gleichstromdauerbogen (160 V, 3,3 Amp.) erzeugten Spektren erfolgte mit dem 1,5 m-Gitterspektrographen. Die Belichtungszeit betrug 30 sec. In dieser Zeit war die Analysensubstanz vollständig verdampft, wie nachfolgende Aufnahmen ohne neue Beschickung zeigten. Damit ist die Voraussetzung für eine gute quantitative Analyse auch im Gleichstromdauerbogen erfüllt.

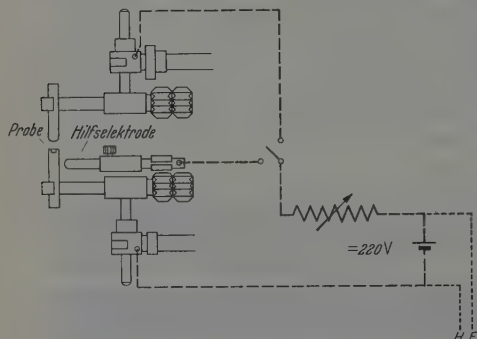

Abb. 5. Spektralanalyse der Rückstände: Einschmelzen mit Hilfselektrode

Aus den Intensitäten der Analysenlinien und den bekannten Zusätzen werden nach einem von Gatterer[5] zuerst beschriebenen Verfahren die Konzentrationen der gesuchten Elemente berechnet. Das Verfahren setzt die für geringe Konzentrationen beobachtete strenge Proportionalität zwischen Konzentration und Linienintensität voraus, so daß aus mehreren, mit Zusätzen versehenen Proben die Konzentration in der ursprünglichen Probe berechnet werden kann. Als Vergleichselement dient Eisen, das in ausreichenden Mengen in den Verbrennungsrückständen enthalten ist.

4. Bestimmung der Alkalien

Die quantitative Bestimmung von Natrium und Kalium erfolgt flammenphotometrisch. 0,5—5 mg Verbrennungsrückstand werden mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht, um die Alkalien mit Sicherheit in Sulfate zu überführen. Man nimmt nun mit dreifach dest. Wasser auf und versprüht die Lösung in eine Acetylen-Luft-Flamme. Um den störenden Einfluß der Anionen zu vermeiden, wird der Alkaligehalt mit Hilfe von Konzentrationsreihen bestimmt.

5. Mikrochemische Analyse von Phosphor und Chlor

Die Bestimmung des Phosphors erfolgt durch Intensitätsmessungen der Orangegelbfärbung, die eine phosphathaltige salpetersaure Lösung mit Ammoniummolybdat und Ammoniumvanadat ergibt[10,13].

Es werden 0,5—5 mg Verbrennungsrückstand mit Salpetersäure und Flußsäure aufgeschlossen und eingedampft. Den Rückstand versetzt man mit salpetersaurer Ammoniummolybdat- und Vanadatlösung und verdünnt mit Wasser bis auf 1 ml. Nach 30 min wird die Intensität der Gelbfärbung in einem Photometer mit dem Filter Hg 436 gegen eine Blindprobe gemessen. Die Empfindlichkeit des Verfahrens beträgt 0,1 μg/ml.

Zur Halogenbestimmung wird der Schwefel in der bereits beschriebenen Apparatur (vgl. Abb. 2, S. 90) verbrannt. Nach der Verbrennung versetzt man die Spülflüssigkeit, die auch die gesamten Rückstände enthält, mit etwas Natronlauge und dampft ein. Die Lauge dient zur Neutralisation der bei der Verbrennung des Schwefels in geringem Maße entstehenden Schwefelsäure, die beim Einengen Halogen unter Halogenwasserstoffentwicklung zersetzen würde.

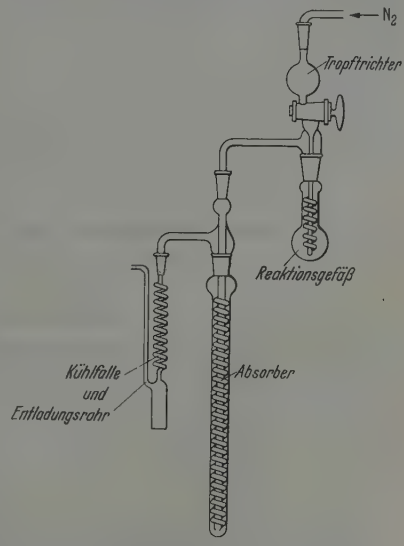

Abb. 6. Anordnung zur qualitativen Halogenbestimmung

Das so erhaltene Salzgemisch wird zuerst qualitativ auf seinen Halogengehalt untersucht. Im Reaktionsgefäß erfolgt die Oxydation der Substanz in Anlehnung an Judah[6] durch Schwefelsäure und Silberdichromat. Das Reaktionsgefäß (Abb. 6) ist über einen Absorber mit einer Kühlfalle verbunden. Der Absorber entfernt Schwefeldioxyd, das sich bei der nassen Oxydation schwefelhaltiger Substanzen bilden kann, durch ein Gemisch von Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure. Ein schwacher Stickstoffstrom überführt das entwickelte Halogen in die durch flüssige Luft gekühlte Falle. Diese wird dann von der übrigen Apparatur getrennt und die Gase werden spektrographisch untersucht. Die Kühlfalle dient hierbei als Entladungsrohr. Ein Röhrengenerator erzeugt das anregende Hochfrequenzfeld. Die Aufnahme des Spektrums erfolgt durch einen Spektrographen mit guter Dispersion im sichtbaren Bereich. Sie geschieht hier aus äußeren Gründen mit einem Dreiprismenglasspektrographen, f = 1600 mm (Steinheil).

Die Auswertung der Spektren ergab, daß in den Verbrennungsrückständen außer Chloriden keine nachweisbaren Halogenide enthalten waren. Der gefundene Chlorgehalt von $2 \cdot 10^{-6}$ % rechtfertigte die Annahme, daß die Gehalte an Brom und Jod höchstens bei 10^{-7} % lagen, da Chlor wesentlich schwerer anregbar ist als Br und J.

Das von Judah zur quantitativen Chlorbestimmung vorgeschlagene Verfahren bringt Schwierigkeiten mit sich. Es wird daher wie folgt abgewandelt:

Die Kühlfalle wird durch einen mit Kaliumjodidlösung gefüllten Absorber ersetzt. Im Reaktionsgefäß erfolgt auf die beschriebene Art die Oxydation der

Analysensubstanz. Durch das Chlor wird in dem Absorber Jodid zu Jod oxydiert. Nach Beendigung der Reaktion schüttelt man die jodhaltige Kaliumjodidlösung mit insgesamt 1 ml Chloroform aus und bestimmt die Violettfärbung des organischen Lösungsmittels in einer 1 ml-Küvette unter Verwendung des Filters S53 photometrisch. Nach dem Verfahren können noch 0,5 μg Chlor nachgewiesen werden.

Bestimmung der gelösten Gase

Wie schon seit langem bekannt ist, gibt Schwefel beim Erhitzen im Vakuum Gase ab. Nach Threlfall u. Brearley[14] wird bei vermindertem Druck — 50 Torr — bis zum Siedepunkt Gasentwicklung beobachtet. Wird dieser Schwefel nach dem Erstarren erneut auf 240° C erhitzt, so soll es zu keiner Gasbildung mehr kommen. Dagegen findet Malus[9] selbst nach 80maligem aufeinanderfolgendem Schmelzen unter einem Druck von 20—30 Torr erneute Gasentwicklung. Bacon u. Fanelli[2] haben ebenfalls beim mehrmaligen Schmelzen im Vakuum (1 mm Hg) erneute Gasentwicklung beobachtet. Nach Ansicht dieser Autoren muß der Vorgang des Kristallisierens und Schmelzens 12mal wiederholt werden, wenn der Schwefel ohne Gasentwicklung schmelzen soll.

1. Extraktion der Gase

Angesichts dieser widersprechenden Angaben galt es zunächst festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen sich der Schwefel im Vakuum vollständig entgasen ließ und welche Mengen an Gas dabei in Freiheit gesetzt wurden. — Dazu wird die in Abb. 7 schematisch dargestellte Versuchsanordnung benutzt. Sie besteht aus einem Extraktionsgefäß, das über eine Vorlage und eine Kühlfalle mit dem Sammelgefäß verbunden ist. Zum Evakuieren dient eine Ölrotationspumpe; die Druckmessung erfolgt durch ein McLeod- und ein thermoelektrisches Manometer.

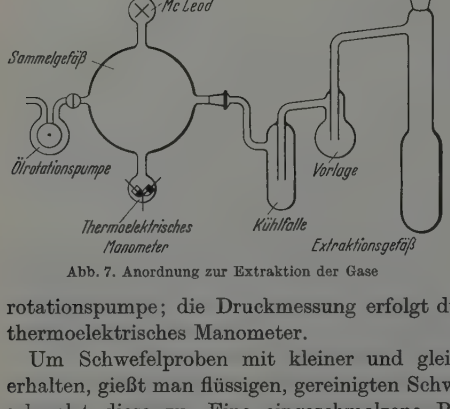

Abb. 7. Anordnung zur Extraktion der Gase

Um Schwefelproben mit kleiner und gleichmäßiger Oberfläche zu erhalten, gießt man flüssigen, gereinigten Schwefel in Reagensgläser und schmelzt diese zu. Eine eingeschmolzene Probe wird erst kurz vor einem Versuch aus dem Glasrohr entfernt und sofort in das Extraktionsgefäß eingebracht. Man evakuiert bis auf 0,10 Torr und erwärmt das

Extraktionsgefäß auf 125° C. Während des Aufschmelzens wird eine kräftige Gasentwicklung beobachtet. Aus dem völlig geschmolzenen Schwefel entweichen keine Gasblasen mehr. Dann läßt man auf Zimmertemperatur abkühlen und mißt den Druck. Es wird nun wieder bis auf 0,10 Torr evakuiert und der Schwefel erneut geschmolzen. Nach dem Abkühlen der Schmelze haben wir keine Druckänderung festgestellt. Nun wird der Schwefel aus dem Extraktionsgefäß in die Vorlage destilliert. Die auf −20° C gekühlte Falle verhindert ein Eindringen von Schwefeldämpfen in das Sammelgefäß. Erneute Druckmessung ergibt, daß auch beim Destillieren kein meßbares Gasvolumen mehr in Freiheit gesetzt wird. Die verwendeten Manometer gestatten eine genaue Druckablesung auf 0,01 Torr. Aus diesen Beobachtungen folgern wir, daß der Schwefel durch einmaliges Schmelzen im Vakuum unter einem Druck von 0,1 Torr völlig entgast wird.

2. Die qualitative Untersuchung der extrahierten Gase

Koch, Eckhard u. Stricker[7] berichten über eine quantitative spektrographische Methode zur Bestimmung der Gase im Stahl. Die beschriebene Versuchsanordnung wurde von uns zur qualitativen Analyse der aus dem Schwefel extrahierten Gase benutzt. In einem Entladungsrohr, das mit dem Extraktionsgefäß verbunden ist, erfolgt die Anregung der Gase. Die Spektren werden mit einem Steinheil-Universalspektrographen aufgenommen, da die Nachweislinien bzw. -banden der Gase hauptsächlich im Bereich um 4000 Å liegen und die Spektren nur schwer auflösbar sind.

Zur Durchführung der *qualitativen* Analyse gibt man eine Schwefelstange in das Extraktionsgefäß, kühlt die Kühlfalle auf −20° C und evakuiert bis auf 10^{-4} Torr. Nun wird die Apparatur mit Argon gefüllt, erneut evakuiert und nochmals mit Argon gefüllt. Man vermindert jetzt den Druck bis auf 0,1 Torr und erwärmt das Extraktionsgefäß auf 125° C. Das Spülen mit Argon bewirkt, daß der Schwefel in einer luftfreien Atmosphäre geschmolzen werden kann. Bei der qualitativen Auswertung des Spektrums läßt sich sonst nicht entscheiden, ob gefundene Sauerstoff- und Stickstoffbanden durch die extrahierten Gase oder die schon vorher vorhandene Luft hervorgerufen werden.

Die im Schwefel gelösten Gase bestehen aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefeldioxyd. Wasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Die Analysenempfindlichkeit gestattet es, noch 0,05 μg H in 100 g Schwefel gut zu erkennen. Der gereinigte Schwefel enthält also weniger als $5 \cdot 10^{-8}$ % Wasserstoff.

Die *quantitative* Bestimmung dieser Gase nach der Methode von Koch u. Mitarb. hätte umfangreiche Eicharbeiten erfordert, die durch Benutzung der gasvolumetrischen Mikromethode nach Feichtinger[4] vermieden werden konnten.

3. Quantitative Untersuchung der Gase

Durch eine Quecksilbermembranpumpe werden die Gase aus der Extraktionsvorrichtung in den Mikrogasanalysator übergeführt (Abb. 8). Der Analysator gestattet es, 0,1—2,0 ml Gas zu untersuchen. Die Gasprobe wird in dem Gerät von einem Absorptionsraum quantitativ in den anderen gebracht. Zwischen den einzelnen Reaktionsräumen befindet sich Quecksilber. Durch dieses neutrale Verdrängungsmittel wird die Gasblase weiter gedrückt und beim Weiterwandern mit der zur Verdrängung notwendigen Hilfsflüssigkeit gemessen. Diese indirekte

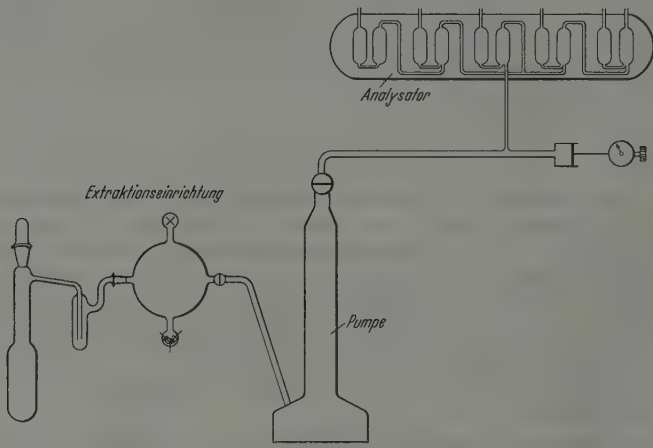

Abb. 8. Anordnung zur quantitativen Analyse der Gase

Volumenermittlung erfolgt mit einem mikrometrischen Meßkolbensystem auf 4 Stellen genau; die nächste Dezimale kann noch geschätzt werden.

Im Analysator bestimmt man zuerst das Gesamtvolumen. Anschließend drückt man die Gasblase zur Sauerstoff- und Schwefeldioxydabsorption durch die mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllten Reaktionsräume und mißt erneut das Volumen. Das Restgas besteht aus Stickstoff. Eine weitere Gasprobe wird durch Kalilauge geleitet und dadurch das Schwefeldioxydvolumen ermittelt. Dieses zieht man von der durch die Pyrogallollösung absorbierten Gasmenge ab und erhält so das Sauerstoffvolumen.

Analysenergebnisse

In der Tabelle sind die Analysenergebnisse mit den Varianzen für gereinigten und ungereinigten Schwefel zusammengestellt. Zur Gasanalyse dienten Schwefelproben, die a) sofort nach dem Kochen mit

MgO, b) 20 Std nach der Reinigung und c) 240 Std nach der Reinigung genommen wurden. Die Fremdstoffkonzentration des gereinigten

Tabelle. *Aanalysenergebnisse**

Element	Schwefelprobe I				Schwefelprobe II **	
	ungereinigt		gereinigt		ungereinigt	gereinigt
	Konzentration %	Varianz %	Konzentration %	Varianz %	Konzentration %	Konzentration %
C	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	10	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	13,6	$5{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$
Fe	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	3,4	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$	7,2	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	$6{,}7 \cdot 10^{-6}$
SiO_2	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	2,6	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$	2,9	$1{,}9 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$
Mg	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	15,4	$3{,}7 \cdot 10^{-7}$	11,2	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	$3{,}1 \cdot 10^{-7}$
Cu	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$	15,1	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$	9,6	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$
Ca	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	7,3	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	14,4	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	$4{,}1 \cdot 10^{-7}$
Ti	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	15,2	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	41	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$
Pb	$4{,}7 \cdot 10^{-5}$	15,6	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	17	$6{,}0 \cdot 10^{-5}$	$8{,}6 \cdot 10^{-8}$
Bi	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	16,2	$5{,}4 \cdot 10^{-7}$	18,2	$5{,}6 \cdot 10^{-5}$	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$
Ag	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	19,1	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	20,6	$5{,}2 \cdot 10^{-5}$	$9{,}0 \cdot 10^{-8}$
Ni	$6{,}4 \cdot 10^{-6}$	16,4	$3{,}4 \cdot 10^{-7}$	16,6	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$5{,}6 \cdot 10^{-7}$
Sr	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	11,5	$6{,}7 \cdot 10^{-7}$	17,2	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$
Cr	$6{,}4 \cdot 10^{-6}$	14,4	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$	19,1	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$
Ba	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	14,1	$9{,}0 \cdot 10^{-8}$	19,8	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	$2{,}1 \cdot 10^{-7}$
Zn	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$	22,3	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$	25,9	$8{,}4 \cdot 10^{-5}$	$7{,}9 \cdot 10^{-7}$
Al	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	3,6	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	6,7	$9{,}2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$
Mn	$4{,}6 \cdot 10^{-5}$	25	$4{,}6 \cdot 10^{-8}$	44,5	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$
Na	$8{,}4 \cdot 10^{-4}$	3,9	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$	9,7	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$	$4{,}4 \cdot 10^{-6}$
K	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	3,9	$8{,}8 \cdot 10^{-7}$	10	$4{,}1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$
P	$9{,}5 \cdot 10^{-5}$	8,4	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$	17,3	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$4{,}1 \cdot 10^{-7}$
Cl	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	16,7	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	22,2	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$

* Die angegebenen Konzentrationen stellen die Mittelwerte aus 12 Einzelbestimmungen dar.

** Für Probe II wurden im wesentlichen dieselben Varianzen wie für Probe I erreicht.

Gasgehalte	Gas	Konzentration %	Varianz %
a) Sofort nach der Reinigung (FANELLI)	N_2	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	6
	SO_2	$7{,}6 \cdot 10^{-5}$	8
b) 20 Std danach	N_2	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	6
	SO_2	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$ *	8
	O_2	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	6
c) 240 Std danach	N_2	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	4
	SO_2	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	8
	O_2	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	6

* Dieser geringere SO_2-Gehalt erklärt sich durch Entgasen des Schwefels beim Filtrieren unter vermindertem Druck.

Schwefels ist im Mittel um 2 Zehnerpotenzen geringer als die des ungereinigten Schwefels. Daraus geht hervor, daß das Reinigungsverfahren

nach Fanelli sehr wirksam ist. Die Unterschiede im Reinheitsgrad der beiden gereinigten Schwefelproben, die unterschiedlich verunreinigt waren, weisen jedoch darauf hin, daß das Reinigungsverfahren keinen Schwefel mit bestimmtem Reinheitsgrad liefert. Art und Menge der noch im gereinigten Schwefel verbleibenden Fremdsubstanzen hängen von den im Rohschwefel enthaltenen Verunreinigungen ab. Eine Steigerung des Reinheitsgrades läßt sich erwarten, wenn der nach Fanelli gereinigte Schwefel anschließend noch im Vakuum sublimiert wird.

Zusammenfassung

Der chemische Reinheitsgrad des elementaren Schwefels hat Einfluß auf seine physikalischen Eigenschaften. Da aber Art und Menge der Verunreinigungen im Schwefel bisher nur unsicher bekannt waren, fehlte auch eine absolut zuverlässige Methode, einen für physikalisch-chemische Messungen genügend reinen Schwefel herzustellen.

Die Verff. haben den Schwefel qualitativ und quantitativ auf alle Beimengungen systematisch untersucht und dazu geeignete Analysenverfahren herangezogen und für den speziellen Zweck abgewandelt. Die wichtige Bestimmung des Kohlenstoffs ist durch Verbrennung des Schwefels im Sauerstoffstrom und anschließende Leitfähigkeitsdifferenzmessung der aufgefangenen Verbrennungsgase durchgeführt worden. Die metallischen Verunreinigungen konnten mit hoher Empfindlichkeit dadurch erfaßt werden, daß größere Schwefelmengen unter Vorsichtsmaßnahmen verbrannt und so die nichtgasförmigen Verbrennungsprodukte angereichert wurden. Die Analyse der angereicherten Substanzen erfolgte im wesentlichen spektralanalytisch. Es wurden im Mittel Nachweisempfindlichkeiten von 10^{-6} % erreicht. Der Phosphor und die Halogene wurden mikrochemisch untersucht. Der Gasgehalt im Schwefel wurde durch Aufschmelzen unter vermindertem Druck und Anregung in einem Gasentladungsrohr qualitativ spektralanalytisch nachgewiesen. Die quantitative Bestimmung erfolgte dann gasvolumetrisch.

Untersucht wurden käufliche Schwefelsorten und Schwefelproben, die nach Fanelli gereinigt wurden. Die beschriebenen Verfahren ermöglichten eine einwandfreie Beurteilung des chemischen Reinheitsgrades von Schwefelproben. Das Reinigungsverfahren nach Fanelli scheint den erwünschten Reinheitsforderungen weitgehend zu entsprechen.

Literatur

[1] Bacon, R. F., u. R. Fanelli: Ind. Engng. Chem. **34**, 1043 (1942). — [2] Bacon, R. F., u. R. Fanelli: J. Amer. chem. Soc. **65**, 639 (1943). — [3] Eckhard, S., W. Koch u. C. Mahr: Angew. Chem. **68**, 296 (1956); vgl. diese Z. **156**, 51 (1957). — Vgl. auch Koch, W., u. S. Eckhard: Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 165 (1956); vgl. diese Z. **151**, 313 (1956). — [4] Feichtinger, H.: Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 127 (1955); vgl. diese Z. **150**, 359 (1956). — [5] Gatterer, A.: Spectrochim. Acta

(London) **1**, 513 (1941). — [6] Judah, J. D.: Biochemic. J. **45**, 60 (1949); vgl. diese Z. **132**, 301 (1951). — [7] Koch, W., S. Eckhard u. F. Stricker: Die lichtelektrische Spektralanalyse der Gase im Stahl. Köln/Opladen 1958. (Forschungsber. Wirtschafts- u. Verkehrsmin. Nordrhein-Westfalen, Nr. 600). — [8] Koch, W., u. H. Malissa: Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 695 (1956); vgl. diese Z. **158**, 61 (1957). — [9] Malus, C.: Ann. Chim. Physique **24**, 491 (1901). — [10] Misson, G.: Chemiker-Ztg. **32**, 633 (1908); vgl. diese Z. **56**, 402 (1917). — [11] Schmidts, W., u. D. Baasch: Entwicklung einer chemisch-physikalischen Apparatur zur Bestimmung kleinster Kohlenoxyd-Konzentrationen. Köln/Opladen 1954. (Forschungsber. Wirtschafts- u. Verkehrsmin. Nordrhein-Westfalen, Nr. 67). — [12] Schöntag, A.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 376. — [13] Schröder, R.: Stahl u. Eisen **29**, 1158 (1909); vgl. diese Z. **56**, 403 (1917). — [14] Threlfall, R., u. J. H. D. Brearley: Proc. Roy. Soc. (London) **56**, 32 (1894).

Prof. Dr. F. Fehér, Chem. Institut der Universität, Köln, Zülpicher Straße 47

Aus dem chemischen Laboratorium der Schoeller-Bleckmann Stahlwerke-A.G., Ternitz, und der Lehrkanzel für analytische Chemie im II. Chemischen Universitäts-Institut Wien

Die Bestimmung von Kupfer in Stahl, Ferrolegierungen, Aluminium, Chrom, Kobalt, Mangan und Nickel

Extraktionsverfahren mit 2,2′-Dichinolyl

Von
A. J. Leeb und **F. Hecht**

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 26. Januar 1959)

Seit den Untersuchungen von Breckenridge, Lewis u. Quick[1], welche ergaben, daß sich 2,2′-Dichinolyl (für das auch der Name „Cuproin" vorgeschlagen wurde) zum empfindlichen Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Kupfer eignet, erschien eine Anzahl von Arbeiten über die Bestimmung des Kupfers in verschiedenen Materialien mittels dieses Reagenses[3]. Vor einigen Jahren untersuchte Elwell[2] die colorimetrische Bestimmung von Kupfer in Stählen mit Cuproin nochmals genau und teilte eine Arbeitsvorschrift zur Ermittlung von 0,001 bis 1% Cu in unlegierten, legierten und hochlegierten Stählen mit. Er wies ferner darauf hin, daß man Kupfer auf diese Weise auch in einigen Ferrolegierungen (Ferrowolfram, -mangan, -molybdän, -vanadin und -titan) bestimmen könne.

Unter Zugrundelegung der obigen Arbeiten, besonders der Veröffentlichung von Elwell, arbeiteten wir in unseren Laboratorien ein Verfahren aus, nach dem wir nun das Kupfer in hochlegierten Stählen, vor

allem aber in Ferrolegierungen und Reinmetallen, bestimmen, nämlich in *Ferrochrom, Chrommetall, Manganmetall, in Aluminium, Kobalt, Nickel und Nickeloxyd.*

Das Verfahren beruht also darauf, daß Kupfer(I)-ionen mit 2,2′-Dichinolyl einen violetten bis purpurfarbenen Komplex bilden, der mit Amylalkohol extrahierbar ist. Den Auflösevorgang haben wir gegenüber Elwell insofern abgeändert, als wir mit Hilfe der Anwendung von Ameisensäure das mehrmalige Eindampfen und nachfolgende Aufnehmen der Salze umgehen. Auf diese Weise gelingt die Entfernung der überschüssigen Salpetersäure und der Stickstoffoxyde durch einmaliges Einengen; außerdem braucht man nicht so weit einzudampfen, daß bereits Salze auszufallen beginnen, was ja vor allem bei den Ferrolegierungen für den weiteren Analysengang von Bedeutung ist.

Da nur Kupfer(I)-ionen den Komplex mit Dichinolyl bilden, muß die Probelösung vor der Extraktion reduziert werden. Dies geschieht nach Elwell am besten mit schwefliger Säure, weil dann gleichzeitig genügend Eisen(II) entsteht, was insbesonders bei Probematerialien mit hohem Chromgehalt erforderlich ist; jedenfalls wirkt Eisen(II) einer Wiederoxydation des Kupfers durch oxydierende Ionen entgegen. Wir behalten dieses Reduktionsmittel bei, setzen aber nach der Reduktion noch zusätzlich Eisen(II)-chloridlösung zu und erzielen damit auch in Ferrolegierungen, insbesonders Ferrochrom, Ferrovanadin, Ferrotitan wie auch in Chrommetall gute Erfolge.

Die Extraktion wird unmittelbar in der Probelösung angewendet; aus diesem Grunde setzt man Citronensäure (oder auch Weinsäure) zu, um die Legierungselemente komplex zu binden. Vor der p_H-Einstellung werden 2—3 ml 50%ige Citronensäurelösung zugefügt. Die p_H-Einstellung muß nach unseren Beobachtungen nicht allzu genau erfolgen. Der p_H-Wert soll nicht kleiner als 4 und nicht größer als 7 sein. Wir arbeiten in einem p_H-Bereich von 5 bis 6.

Arbeitsvorschrift

Reagentien

2,2′-Dichinolyllösung. 0,05%ige Lösung in Amylalkohol (Präparat der Fa. Schuchardt, München).

Schweflige Säure. Gesättigte Lösung von SO_2 in Wasser.

Eisen(II)-chloridlösung. 500 g werden in 1900 ml Wasser und 100 ml konz. Salzsäure gelöst.

50%ige wäßrige Citronensäurelösung; 5%ige wäßrige Natriumacetatlösung.

Eichkurve

Die Eichkurve wurde mit einer Kupfer-Standardlösung (Reinkupfer-Folie der Fa. Hopkins), parallel dazu auch mit einer Normalprobe vom U.S. National Bureau of Standards aufgestellt. Damit sollte zugleich der Einfluß der das Kupfer begleitenden Legierungselemente ermittelt werden. Die beiden Eichkurven sind Geraden, die

in sehr kleinem Abstand parallel zueinander verlaufen (vgl. Abb. 1). Die Extinktionswerte wurden im Elko II der Fa. Carl Zeiss unter Verwendung des Filters S 53/52 und der Küvetten 10,03 mm gemessen. Photometriert wurde gegen einen Blindansatz der Reagentien, um deren Reinheit von Kupferspuren zu kontrollieren.

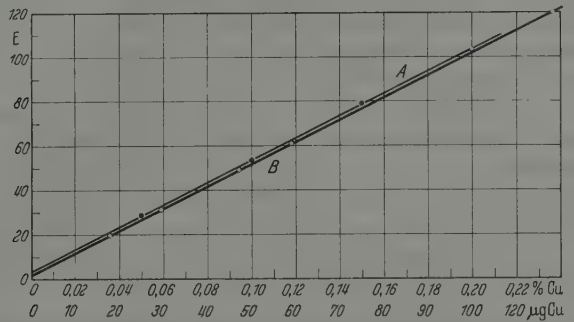

Abb. 1. Kupferbestimmung mit 2,2'-Dichinolyl. *A* Reinkupferlösung; *B* Nat. Bur. Stand. Probe Nr. 133A

Bestimmung

Die Einwaage beträgt in jedem Falle 0,5 g. *Stahlproben* löst man in wenig Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure, engt etwas ein, versetzt hierauf mit 10 ml konz. Salzsäure und tropfenweise mit etwa 5 ml Ameisensäure und engt erneut ziemlich weit ein, jedoch nie so weit, daß bereits Salze auszufallen beginnen. *Ferrolegierungen* und *Metalle* bringen wir im allgemeinen auf folgende Art in Lösung: *Ferrovanadin*, *-mangan* und *-molybdän*, *Reinnickel*, *Kobalt-* und *Manganmetall* lösen wir in verdünnter Salpetersäure, engen etwas ein und versetzen hierauf mit 10 ml konz. Salzsäure und tropfenweise mit etwa 5 ml Ameisensäure, worauf ziemlich weit eingedampft und anschließend mit Wasser auf etwa 25 ml verdünnt wird. *Nickeloxyd*, das säureunlöslich ist, erfordert einen Aufschluß. Dieser wird im Nickeltiegel mit Soda-Natriumperoxyd ausgeführt. Man nimmt die Schmelze mit Wasser auf, säuert mit Salzsäure an, entfernt freies Chlor durch Kochen, spült die Lösung in einen Meßkolben und füllt nach dem Erkalten auf das entsprechende Volumen auf. Davon wird ein dem Kupfergehalt angepaßter aliquoter Anteil in ein Becherglas abgenommen und auf etwa 20 ml eingeengt. *Ferrochrom* und *Chrommetall* löst man in Salzsäure, oxydiert mit Salpetersäure und verfährt wie oben weiter. Hier ist der nachfolgende Reduktionsvorgang mit H_2SO_3 besonders wichtig. Wir verstärken ihn auch hier durch Zusatz einer Eisen(II)-chloridlösung. *Ferrotitan* löst man ebenfalls in Salzsäure, setzt noch etwas Salpetersäure und gegebenenfalls einige Tropfen Flußsäure zu, wodurch das Probematerial in allen bisher geprüften Fällen restlos und genügend rasch in Lösung gebracht werden kann. Hierauf versetzt man wieder mit Salzsäure und Ameisensäure und verfährt wie gewöhnlich weiter. *Ferrowolfram*-Proben glühen wir zunächst unter Luftzutritt bei etwa 800° C 1—2 Std lang, um das Wolfram in das Oxyd überzuführen; hierauf lösen wir in Salzsäure, was immer zufriedenstellend erfolgt, oxydieren mit Salpetersäure und behandeln normal weiter. Ausfallende Wolframsäure verursacht keine Störung. Sobald man die Probelösung in einem Meßkolben auf das gewünschte Volumen aufgefüllt hat, kann man sie durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Becherglas filtrieren, womit man eine klare Lösung für die Extraktion erhält.

Hat man also die Probelösung nach dem Zusatz von Ameisensäure ziemlich weit eingeengt, so verdünnt man mit heißem Wasser auf etwa 25 ml, fügt 25 ml

schweflige Säure zu und kocht etwa 5 min, worauf man 15 ml Eisen(II)-chloridlösung zusetzt und noch einige Minuten auf der Heizplatte stehen läßt. Bei Kupfergehalten unter 0,02% verarbeitet man die ganze Lösung, die ein möglichst kleines Volumen haben soll, weiter. Bei höheren Kupfergehalten kühlt man die Probelösung, spült sie in einen 100 ml-Meßkolben, füllt zur Marke auf und mischt gut durch. Für die weitere Verarbeitung entnimmt man 20 ml bei Kupfergehalten von etwa 0,02 bis 0,06%, 10 ml bei Kupfergehalten von etwa 0,04 bis 0,20%.

Die Lösung bzw. den aliquoten Teil versetzt man in einem kleinen Becherglas mit 2—3 ml Citronensäurelösung und macht hierauf durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak schwach alkalisch, um dann durch tropfenweise Zugabe von Citronensäure unter Verwendung von Universalindicatorpapier einen p_H-Wert von etwa 5 bis 6 einzustellen. Hierauf setzt man noch 2 ml Natriumacetatlösung zu und spült mit wenig Wasser in einen 100 ml-Scheidetrichter über, dessen Ablaufrohr zweckmäßig nur 2—3 cm lang sein soll. Man bringt die Lösung mit Wasser auf ein Volumen von etwa 40 ml, fügt 10 ml Dichinolyllösung (aus einer Bürette) zu und schüttelt 2 min kräftig. Dann läßt man die beiden Phasen sich voneinander trennen, zieht die wäßrige Schicht ab und verwirft sie, worauf man die gefärbte organische Schicht durch ein trockenes Faltenfilter in eine 10 mm-Küvette filtriert. Man verschließt die Küvette mit einem Deckel und mißt nach einigen Minuten die Extinktion im Elko II unter Verwendung der Glühlampe und des Spektralfilters S 53/52. Die Farbe des Komplexes ist bis zu mindestens 20 Std beständig. Den der Extinktion entsprechenden Kupfergehalt entnimmt man der Eichkurve oder einer Tabelle.

Ergebnisse

Das beschriebene Verfahren gestattet Kupfergehalte im Bereich von etwa 0,001 bis 2,00% Cu sicher und genau zu erfassen. Wie man aus Tab. 1

Tabelle 1. *Beleganalysen*

Probematerial	Cu-Gehalt	Cu gefunden		mit Dichinolyl	Differenz
		gravimetrisch	elektrolytisch		
	%	%	%	%	%
Amerikanische Normalproben					
Nr. 125a	0,084	—	—	0,083	— 0,001
Nr. 133	0,061	—	—	0,062	+ 0,001
Nr. 133A	0,118	—	—	0,118	0,000
Nr. 160	0,053	—	—	0,053	0,000
Nr. 101d	0,184	—	—	0,182	— 0,002
Hochlegierter Stahl		1,76	1,81	1,80	+ 0,01
Ferromolybdän		0,12	—	0,105	
Ferrochrom		0,01	—	0,009	— 0,001
Nickeloxyd		1,44	1,46	1,47	+ 0,02
Ferromangan	0,08	—	—	0,082	+ 0,002
Aluminium (Granalien)		—	—	0,005	
Elektrolytnickel		—	—	0,004	

entnehmen kann, sind die Analysenfehler auch in hochlegierten Stählen und in Nickeloxyd mit verhältnismäßig hohen Kupfergehalten gering.

In erster Linie wird man das Verfahren freilich zur Ermittlung kleiner Kupfergehalte (bis etwa 0,2%) verwenden. Der Bestimmung größerer Gehalte als 2% ist insofern eine Grenze gesetzt, als sich durch die erforderliche Verdünnung ein zu großer Umrechnungsfaktor ergibt, was sich wieder in der Genauigkeit des Resultates ungünstig auswirken kann.

Tabelle 2. *Einfluß von Chrom, Nickel und Kobalt auf den Kupfergehalt* (Amerikanische Normalprobe, zu der Ni, Cr, Co zugesetzt wurden)

Zusatzelement	Verhältnis Cu: Zusatzelement	Cu Prozent %	Differenz %
Reine Normalprobe	—	0,118	—
Nickel	1:1000	0,118	0,000
Chrom	1:1000	0,117	− 0,001
Kobalt	1:1000	0,119	+ 0,001

Betreffs Verdünnung der Probelösung bei größeren Kupfergehalten ist noch zu bemerken, daß in der zu extrahierenden Probelösung jedenfalls maximal 110 µg und minimal 6 µg Cu vorliegen sollen, damit man beim Photometrieren mittels Elko II und einer Schichtdicke von 10 mm noch praktisch verwertbare Extinktionswerte erhält.

Die in Tab. 2 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß auch große Überschüsse an Ni, Cr und Co die Cu-Bestimmung nicht stören.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendbarkeit des Extraktionsverfahrens mit 2,2′-Dichinolyl zur Bestimmung von Kupfer in Ferrolegierungen, Nickel, Nickeloxyd und verschiedenen Metallen untersucht. Es werden einfache Arbeitsweisen angegeben, um die einzelnen Probematerialien in Lösung zu bringen. Da nur Kupfer(I)-ionen den Komplex mit Dichinolyl bilden, ist der Reduktionsvorgang vor der Extraktion eine entscheidende Stufe im Analysengang. Die Reduktion erfolgt mit H_2SO_3 unter Zusatz von Eisen(II)-chloridlösung. Der störende Einfluß der das Kupfer begleitenden Legierungselemente ist unmerklich, selbst wenn diese Elemente in sehr großem Überschuß gegenüber dem Kupfer vorhanden sind. Die vorgeschlagene Modifikation des Verfahrens von Elwell eignet sich zur Bestimmung von 0,001 bis 2% Cu in legierten und hochlegierten Stählen, in Ferrolegierungen und in Metallen wie Aluminium, Nickel, Mangan, Chrom, Kobalt. Das Bestimmungsverfahren ist den anderen bisher in der Stahl- und Eisenmetallanalyse üblichen Methoden hinsichtlich Zeitaufwand, Einfachheit, Empfindlichkeit und auch Genauigkeit weitaus überlegen.

Literatur

[1] Breckenridge, J. G., R. W. L. Lewis and L. A. Quick: Canad. J. Res. **17**, 285 (1939). — [2] Elwell, W. T.: Analyst **80**, 508 (1955); vgl. diese Z. **151**, 38 (1956). — [3] Hoste, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 23 (1950); vgl. diese Z.

134, 201 (1951/52). — Hoste, J., J. Eeckhout u. J. Gillis: Anal. chim. Acta (Amsterdam) 9, 263 (1953); vgl. diese Z. 142, 374 (1954). — Guest, R. J.: Analyt. Chemistry 25, 1484 (1953); vgl. diese Z. 143, 45 (1954).

Prof. Dr. F. Hecht, II. Chemisches Universitätsinstitut, Wien IX., Währingerstraße 38 (Österreich)

Aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG., München

Eine neue maßanalytische Methode zur indirekten Bestimmung von Phosphat mit Äthylendiamintetraacetat

Von
K. Riedel

(Eingegangen am 11. Februar 1959)

Für die schnelle Einzel- und Serienbestimmung von Phosphat, in unserem Falle zur Überwachung des Gehaltes an sekundärem Kaliumphosphat in cyankalischen Goldbädern für galvanische Zwecke, haben wir ein rationelles und doch genaues maßanalytisches Verfahren gesucht. Die bekannte Methode, in der das Phosphat nach Woy[5] als Ammoniumphosphormolybdat gefällt und dieses anschließend mit Natronlauge titriert wird, ist zwar schnell durchführbar, zählt aber bekanntlich nicht zu den genauesten Verfahren. Gewisse Schwierigkeiten liegen in der Herstellung eines genau definierten Niederschlages, was in vielen modifizierten Vorschriften[3] unter Einhaltung bestimmter Fällungstemperaturen und Aciditätsbedingungen versucht wird. Ferner ergeben sich beim Säurefreiwaschen des Niederschlages und in der Endpunktserkennung bei schleppendem Farbumschlag Fehlermöglichkeiten. Daß diese Methode sogar Eingang in vereinzelte Schiedsanalysenverfahren gefunden hat, ist wohl hauptsächlich auf den günstigen Umrechnungsfaktor zurückzuführen (1 ml 0,1 n NaOH-Lösung zeigt 0,1343 mg P an).

Außer der Molybdatmethode hat nur noch ein maßanalytisches Verfahren der Phosphatbestimmung eine gewisse Bedeutung, nämlich die Fällung als Magnesiumammoniumphosphat und die Titration des Magnesiums mit dem Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA) nach Abtrennung und Auflösung des Niederschlages. Bei diesem Verfahren entstehen aber lange Wartezeiten für die quantitative Abscheidung des Niederschlages. Der Niederschlag muß dann filtriert, quantitativ ausgewaschen und aus dem Filter herausgelöst werden; es sind also ähnliche Operationen nötig wie bei der Molybdatmethode. Diese manuellen Fehlerquellen und der verhältnismäßig große Zeitaufwand entfallen bei dem nachfolgend beschriebenen Verfahren.

Seit langem ist die Schwerlöslichkeit von Wismutphosphat in verdünnter, salpetersaurer Lösung bekannt und hat zur quantitativen,

gewichtsanalytischen Bestimmung von Wismut durch STAEHLER u. SCHARFENBERG[4] schon 1905 Anwendung gefunden. Bisher ist aber wohl noch nicht der Versuch gemacht worden, diese Verbindung auf die Brauchbarkeit zur maßanalytischen Bestimmung von Phosphat zu prüfen. Dies sollte jetzt einmal verfolgt werden, zumal durch die Komplexometrie sich eine schnelle und weitgehend störungsfreie Wismutbestimmung anbietet. Bei Untersuchung der bestehenden Möglichkeit ergibt sich folgender Weg:

Wismutphosphat fällt quantitativ aus siedender, ungefähr 0,2 n salpetersaurer Lösung beim Zusammengießen der beiden Reaktionspartner unter ständigem Rühren als kristalliner Niederschlag. Überschüssiges Wismut läßt sich durch Rücktitration mit ÄDTA ebenfalls in saurer Lösung quantitativ erfassen, hier stören von den mit ÄDTA reagierenden Metallen nur Fe^{3+}, Hg, Sb, In, Ga, Zr und Th[1], sowie Chlorid- und Sulfationen (siehe Tab. 1).

Tabelle 1

K_2HPO_4	zugesetzte Fremdionen	zugesetzt als	Verbrauch 0,01 m ÄDTA-Lösung zur Rücktitration ml
10 mg	—	—	14,20
	3,5 mg Cl^-	NaCl	4,9
	3,5 mg Cl^-	HCl	6,8
	~ 70 mg Cl^-	NaCl	kein Verbrauch (kein freies Bi^{3+} mehr)
	4,8 mg SO_4^{2-}	H_2SO_4	14,0
	4,8 mg SO_4^{2-}	H_2SO_4	14,1
	~ 100 mg SO_4^{2-}	H_2SO_4	19,6
	~ 100 mg SO_4^{2-}	H_2SO_4	14,9

Es gelang, die Störungen durch Chlorid (Bildung von BiOCl) durch Abrauchen mit Perchlorsäure zu beseitigen. Das Abrauchen hat zur Erreichung einer definierten Acidität sowieso zu erfolgen. Sulfat läßt sich durch Fällen mit Bariumchlorid beseitigen, dessen Überschuß die weitere Bestimmung nicht stört. Die entsprechenden Testversuche sind in Tab. 4a (S. 109) zusammengefaßt. Welcher Art der Einfluß von Sulfat auf die Wismutbestimmung in schwach saurer Lösung (ohne Trübungsbildung) ist, kann aus der Literatur bisher nicht ersehen werden (vgl. dazu auch FLASCHKA[1]).

Von den störenden Metallen dürften In, Ga, Zr und Th wohl nur selten anwesend sein. Hg und Sb lassen sich leicht mit Schwefelwasserstoff oder Thioacetamid in saurer Lösung entfernen. Die Störungen von Eisen sind zweifacher Art: Erstens wird durch Komplexbildung von Eisenphosphat

bei einem Eisen(III)-überschuß (nach einem Versuch 10 mg PO_4^{3-} mit 20 mg Fe^{3+}) eine Fällung von Wismutphosphat unterbunden, und zweitens würde das Fe^{3+} mit dem Wismutüberschuß mittitriert, so daß eine Bestimmung unmöglich würde. Beide Schwierigkeiten werden ausgeschlossen, wenn das Eisen in die zweiwertige Stufe übergeführt wird. Zur Reduktion erscheint eine Hydrazinverbindung sehr geeignet, jedoch sind diese Salze nur als Chlorid oder Sulfat im Handel. Die Neutralisation aber von wäßriger Hydrazinhydratlösung mit wäßriger Perchlorsäure

Tabelle 2

K_2HPO_4	zugesetzte Menge Fe mg	zugesetzt als	Verbrauch 0,01 m ÄDTA-Lösung zur Rücktitration ml
10 mg	—	—	14,20
	10	$FeCl_3$	14,2
	20		14,2
	30		14,25
	40		14,2
	50		14,25

Tabelle 3

K_2HPO_4	zugesetzte Ionen	zugesetzt als	Verbrauch 0,01 m ÄDTA-Lösung zur Rücktitration ml
10 mg	—	—	14,20
	20 mg Ca	$CaCl_2$	14,15
	20 mg Cu	$CuCl_2$	14,20
	20 mg Ni	$NiCl_2$	14,25
	20 mg Al	$Al(NO_3)_3$	14,15

(in konzentrierten Lösungen höchst explosibel, in der Verdünnung aber völlig ungefährlich) bringt die Möglichkeit, das Eisen ohne jede störende Nebenerscheinung quantitativ zu reduzieren.

Wie Tab. 2 zeigt, treten nach der Eisenreduktion keine Störungen mehr auf, und eine Wiederaufoxydation ist auch nach stundenlangem Stehen nicht zu beobachten. Selbst das anschließende heiße Fällen mit salpetersaurer Wismutlösung ergibt keinen störenden Einfluß des Eisens mehr. Auch einige andere Elemente wurden auf ihren Einfluß geprüft; wie Tab. 3 zeigt, sind keinerlei Störungen beobachtet worden.

Größere Schwierigkeiten hat im Anfang die Einstellung der Acidität von 0,2 n gemacht, denn von ihr hängt die Niederschlagsbeschaffenheit ab. Nur ein gut kristalliner bzw. pulvriger Niederschlag liefert gute Werte; eine in zu schwach saurer Lösung vorgenommene Fällung ist

stets flockig und schließt wechselnde, erhebliche Mengen unverbrauchtes Wismut ein, was zu große Phosphatgehalte vortäuscht; bei der Rücktitration mit ÄDTA zeigt sich dann ein sehr schleppender Endpunkt, und mit dem Indicator ergibt sich ein Nachfärben. Das Fällen mit der Pipette in der kochenden Lösung ist ungenau; aus einem gesonderten Gefäß die pipettierte Wismutlösung zuzufügen, birgt die Gefahr einer unkontrollierten Verdünnung beim Nachspülen.

Tabelle 4
(Endvolumen 100—110 ml [wie Vorschrift])

vorgelegte mg K_2HPO_4	angewandte 0,01 m $Bi(NO_3)_3$-Lösung ml	gefundene mg K_2HPO_4	Fehler %
5,0	20	4,6	— 8
7,5	20	7,65	+ 2
10,0	20	10,08	+ 0,8
15,0	20	15,0	0
25,0	20	24,9	— 0,4
30,0	25	30,0	0
35,0	25	34,86	— 0,4
40,0	40	40,0	0
45,0	40	45,09	+ 0,2
50,0	40	50,2	+ 0,4

Tabelle 4a

vorgelegte mg K_2HPO_4	zugesetzte H_2SO_4	gefundene mg K_2HPO_4	Fehler %
20.0	~ 100 mg SO_4^{2-}	19,82	— 0,9
30,0		29,8	— 0,6
50,0		49,75	— 0,5

Wir haben die geschilderten Schwierigkeiten schließlich durch folgende Art der Fällung beseitigen können: Man fügt der Phosphatlösung eine definierte Menge Perchlorsäure zu, die im Endvolumen die Normalität $\approx 0{,}2$ ergibt, dampft bis zum beginnenden Rauchen ein und pipettiert der jetzt stark sauren, kalten Lösung eine bestimmte Menge Wismutlösung zu. Es entsteht vorläufig noch keine Fällung. Wenn nun unter ständigem Rühren zum Kochen erhitzt und laufend kochendes Wasser zugesetzt wird, so bildet sich durch Senkung der Acidität langsam der Niederschlag, der bei definiertem Endvolumen und einer Wasserstoffionenkonzentration von annähernd 0,2 n gerade quantitativ unlöslich bleibt. Die Fällung erfolgt dabei vorteilhafterweise aus homogener

Lösung, der Niederschlag ist von immer gleichbleibender, feinpulveriger Beschaffenheit.

Als sehr günstig für die schnelle Durchführung der Analyse erweist sich die Tatsache, daß der Wismutniederschlag während oder nach der Rücktitration weder von dem komplexbildenden Indicator Brenzcatechinviolett, noch von ÄDTA angegriffen wird. Das erübrigt die Filtration des Niederschlages, was Fehler und Zeit erspart.

Wie man aus Tab. 4 entnehmen kann, liefert das beschriebene Verfahren bei Gehalten von > 10 mg K_2HPO_4 sehr befriedigende Resultate.

Tabelle 5
(50 ml Endvolumen)

vorgelegte mg K_2HPO_4	angewandte 0,01 m $Bi(NO_3)_3$-Lösung ml	gefundene mg K_2HPO_4	Fehler %
0,62	10	keine Fällung	
1,25	10	1,13	— 10
2,50	10	2,26	— 10
3,75	10	3,70	— 1,3
5,00	10	4,99	— 0,2

Unterhalb von 7,5 mg K_2HPO_4 (bzw. ~ 5 mg PO_4^{3-}) entsteht ein deutlicher Fehler. Senkt man aber das Endvolumen bei der Fällung auf 50 ml, so lassen sich noch 3,75 mg K_2HPO_4 mit guter Genauigkeit erfassen (Tab. 5). Bei einem Endvolumen von 100 ml soll also der Phosphatgehalt nicht unter 5 mg PO_4^{3-} liegen. Zwischen 2 und 5 mg PO_4^{3-} muß wegen der sonst zu hohen Acidität mit den halben Mengen an Zusätzen der Vorschrift A (s. unten) gearbeitet werden, also mit 6,5 ml 1 n Perchlorsäure, 10 ml 0,01 m $Bi(NO_3)_3$-Lösung und 40 ml heißem Wasser. Die Verdünnung bei der Titration spielt keine Rolle.

Arbeitsvorschrift

Reagentien

I. 0,01 m $Bi(NO_3)_3$-Lösung. 5 g Wismutnitrat-Pentahydrat p.a. oder 2,9 g wasserfreies, basisches Wismutnitrat p.a. werden in 50 ml konz. Salpetersäure p.a. gelöst und mit dest. Wasser zum Liter aufgefüllt. Es kann auch von reinstem Metall ausgegangen werden (2,0900 g Bi/l); die fertige Lösung soll 0,5—0,7 n an Säure sein. Die Titereinstellung erfolgt in bekannter Weise[2] mit 0,01 m ÄDTA-Lösung und Brenzcatechinviolett als Indicator bis zum Farbumschlag von Blau nach rein Gelb.

II. 0,01 m ÄDTA-Lösung. 3,722 g trockenes Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (Dihydrat) werden mit dest. Wasser zum Liter aufgefüllt. Für genaue Titerstellung empfiehlt es sich, diese Lösung durch Titration mit 0,01 m Nickelnitratlösung (aus 0,5869 g reinstem Metall/l) oder 0,01 m Zinkchloridlösung (aus 0,6538 g Zn/l) nach bekannten Vorschriften zu kontrollieren.

III. Reduktionslösung. 2 ml $\sim 50\%$iges Hydrazinhydrat p.a. werden mit ungefähr 50 ml dest. Wasser verdünnt, mit Perchlorsäure neutralisiert und auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Die Lösung ist lange haltbar.

IV. 1 n Perchlorsäure. 27,2 ml Perchlorsäure (D 1,54) bzw. 21,5 ml Perchlorsäure (D 1,67) werden mit dest. Wasser auf 250 ml verdünnt.

V. Brenzcatechinviolett. 1%ige wäßrige Lösung.

A. Bestimmung bei Abwesenheit von Eisen. Die Phosphatlösung bzw. deren aliquoter Teil, der in möglichst kleinem Volumen nicht unter 5 mg PO_4^{3-} und kein Sulfat enthalten soll (SO_4^{2-} wird vorher mit einem geringen Überschuß an $BaCl_2$ in saurer Lösung ausgefällt und das $BaSO_4$ abfiltriert; der Bariumüberschuß stört nicht!), wird in ein breites 250 ml-Becherglas übergeführt und unter Zusatz von 5 ml konz. Salpetersäure auf dem Sandbad zur Trockne eingedampft. Nach Abkühlung wird der Rückstand mit 13 ml 1 n Perchlorsäure aufgenommen und auf dem Sandbad bis zum *beginnenden*, kräftigen Rauchen eingeengt (es darf kein nennenswerter $HClO_4$-Verlust entstehen!). Ist die Lösung abgekühlt, werden so viel ml 0,01 m $Bi(NO_3)_3$-Lösung (I) zupipettiert, daß *mindestens* 7 ml Überschuß vorhanden sind (als Faustregel gilt: Anzahl der erwarteten mg $PO_4^{3-} + 10 =$ Anzahl ml benötigter Bi-Lösung). Nun werden 80 ml kochendes, dest. Wasser bereitgestellt, und die Probelösung wird unter *ständigem Rühren* ebenfalls zum Kochen gebracht, dabei fällt meistens bereits der erste Niederschlag aus. Unter weiterem Rühren werden die abgemessenen 80 ml kochendes Wasser anteilweise zugefügt, während die Lösung ständig weiterkocht. Ist alles Wasser zugegeben, wird noch 5 min zugedeckt im Kochen gehalten; hiernach läßt man den Niederschlag sich absetzen, spült in einen 500 ml-Weithalskolben (ungeachtet des im Fällungsgefäß haftenden Niederschlages), bringt mit dest. Wasser auf ein Volumen von etwa 300 ml und titriert nach Zugabe von 5 Tropfen $0{,}1\%$iger, wäßriger Brenzcatechinviolettlösung mit 0,01 m ÄDTA-Lösung (II) von Blau über Rosa nach Orangegelb. (Der rosa Farbton bleibt während der Zugabe von etwa 4 ml 0,01 m ÄDTA erhalten und schlägt dann ziemlich scharf um.)

Berechnung: mg $PO_4^{3-} = (A - B) \cdot 0{,}9498$, wobei A die ml 0,01 m $Bi(NO_3)_3$-Lösung und B die ml 0,01 m ÄDTA-Lösung bedeuten.

B. Bestimmung bei Anwesenheit von Eisen. Man verfährt nach dem Eindampfen mit Salpetersäure bis zum beginnenden, starken Rauchen der Perchlorsäure wie bei A, fügt nach Abkühlung 5 ml dest. Wasser, sowie 10 ml Reduktionslösung (III) zu und kocht 10 min unter Auflage eines Uhrglases. Nun kühlt man ab (auch längeres Stehenlassen schadet nicht), pipettiert 0,01 m Wismutlösung hinzu und arbeitet wie bei A weiter.

Zusammenfassung

Es wird eine neue maßanalytische Methode zur indirekten Bestimmung von Phosphat beschrieben: Phosphat wird in schwach perchlorsaurer Lösung mit eingestellter Wismutnitratlösung als Wismutphosphat gefällt und der Fällungsmittelüberschuß mit Äthylendiamintetraacetatlösung zurückgemessen. Die Tatsache, daß der Wismutphosphatniederschlag während und nach der Rücktitration von ÄDTA nicht angegriffen wird, erübrigt eine Filtration und ermöglicht somit eine rasche Phosphatbestimmung. Die Grenze der Bestimmbarkeit liegt bei $\geqq 5$ mg PO_4^{3-} bzw. $\geqq 1{,}7$ mg P. Die Empfindlichkeit läßt sich durch Verringerung des

Endvolumens noch etwas steigern. Störungen durch Hg, Sb, Fe^{3+}, SO_4^{2-} und Cl^- lassen sich leicht beseitigen. Es stören nur noch In, Ga, Zr, Th und organische Komplexbildner.

Literatur

[1] Flaschka, H., u. F. Sadek: diese Z. **149**, 345 (1956). — [2] Malát, M., V. Suk u. O. Ryba: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 25 (1954); vgl. diese Z. **144**, 40 (1955). — [3] Proske, O., u. H. Blumenthal: Analyse der Metalle. Bd. I. Schiedsverfahren, 2. Aufl., S. 11, 39, 155 (1949). — [4] Staehler, A., u. W. Scharfenberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3862 (1905); vgl. diese Z. **46**, 710 (1907). — [5] Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 11. Aufl., S. 372 (1949).

Klaus Riedel, Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG., München, St.-Martin-Straße 76

Department of Chemistry, Mt. Holyoke College, South Hadley, Mass., USA

Electrometric Titration of Alkaline Ferricyanide with Hydrazine Sulfate and Arsenic(III) *

By
Suseela B. Sant

With 1 Figure in the Text

(Received February 21, 1959)

It is well known that certain oxidation-reduction reactions which are otherwise too slow and/or incomplete under ordinary experimental conditions are accelerated by the addition of a few drops of osmic acid[1,3–5]. Depending upon this principle, Suseela[8] studied the quantitative oxidation of thiocyanate by alkaline ferricyanide using osmic acid for initiating and catalyzing the reaction. Solymosi[7] has recently attempted to generalize the catalytic behavior of osmic acid in the oxidation of numerous substances by ferricyanide.

Electrometric titration using ferricyanide as an oxidant for arsenic(III) and hydrazine sulfate was studied by Fresno and Valdes[2] and Vulterin and Zýka[9] respectively. While ferricyanide is added to arsenic(III) in the Fresno-Valdes method, hydrazine salt was used as a titrant in the latter procedure. In both the cases, strongly alkaline medium and a temperature of 70° C were recommended making the method rather tedious for routine analytical work. Gleu[3] first observed that the arsenite-ferricyanide reaction is accelerated by the presence of

* This work constituted, in part, the author's Ph. D. thesis (1956) at the Banaras Hindu University (India).

osmic acid. SOLYMOSI[6] made use of this observation for a titrimetric analysis, but his method still necessitates a temperature of 55° C and an alkali concentration of 4.5 N. The present paper describes a potentiometric study of the osmic acid catalyzed reaction between ferricyanide and arsenic(III) or hydrazine sulfate wherein titrations could be performed at low alkali concentrations and at room temperature (25—30° C).

Experimental

Reagents. E. Merck's extra pure reagent was used to prepare *0.1 M potassium ferricyanide solution.* It was standardized iodometrically against sodium thiosulfate of known strength. A *0.1 N solution of arsenious oxide* was obtained by dissolving 4.945 g of the E. Merck's guaranteed reagent in a concentrated solution of sodium hydroxide. It was diluted to about 100 ml with water, neutralized with 6 N hydrochloric acid, and buffered with 5 g of extra pure sodium bicarbonate before finally making up to 1 l. An *aqueous solution of hydrazine sulfate* was prepared by dissolving an accurately weighed B.D.H. AnalaR sample. Its strength was ascertained by the classical iodate procedure. All other reagents used were of analytical purity.

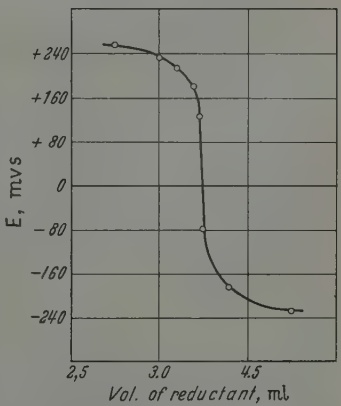

Fig. 1. A typical curve for the titration of potassium ferricyanide with hydrazine sulfate or arsenic(III)

Apparatus. W. G. Pye (Cambridge) direct reading potentiometer was used in the present work. Platinum and saturated calomel served as the indicator and the reference electrodes.

Procedure. To an aliquot volume of potassium ferricyanide solution taken in a 150 ml pyrex beaker, a requisite quantity of sodium or potassium hydroxide to maintain its overall normality in the system between 2 and 3 N and 2—3 drops

Table 1
Determination of Hydrazine

$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, g		Difference
By KIO_3	By $K_4Fe(CN)_6$	
0.02347	0.02341	0.00006
0.04180	0.04193	0.00013
0.05840	0.05857	0.00017
0.1174	0.1171	0.0003
0.1759	0.1758	0.0001
0.2336	0.2341	0.0005

Table 2
Determination of Arsenic(III)

As_2O_3, g		Difference
By Weight	By $K_4Fe(CN)_6$	
0.01978	0.01984	0.00006
0.03980	0.03968	0.00012
0.05736	0.05711	0.00025
0.1145	0.1142	0.0003
0.1503	0.1500	0.0003
0.1711	0.1713	0.0002

of osmic acid were added. Osmic acid solution was prepared by dissolving 0.25 g of OsO_4 in 100 ml 0.1 N sulfuric acid[3]. Hydrazine sulfate solution was added from the buret and e.m.f. of the system measured at regular intervals. The ferricyanide-arsenite titration was performed as described above except that the total alkalinity

adjusted here was 1—2 N and 0.1—0.2 ml of osmic acid catalyst were added. The e.m.f. decreases initially in both the cases and drops suddenly at the equivalence point. A typical potentiometric curve is shown in Fig. 1 (p. 113).

The reactions taking place are:

$$N_2H_4 + 4K_3Fe(CN)_6 + 4KOH \rightarrow N_2 + 4K_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$$
$$As_2O_3 + 4K_3Fe(CN)_6 + 4KOH \rightarrow As_2O_5 + 4K_4Fe(CN)_6 + 2H_2O.$$

Therefore 1 ml 1N $K_3Fe(CN)_6$ solution corresponds to 0.003250 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ or 0.04945 g As_2O_3. The experimental results are entered in Table 1 and 2.

Discussion

Under ordinary conditions of temperature (25—30° C), the reaction between ferricyanide and arsenic(III) even at an alkalinity of 7 N proceeds slowly. The addition of a few drops of osmic acid, however, accelerated the reaction appreciably and the entire titration could be completed in 15—20 minutes and in as low an alkalinity as 1 N. Nevertheless, higher concentrations of alkali up to 6 N have no adverse effect. In the ferricyanide-hydrazine reaction the titration in absence of osmic acid could be performed successfully in 1—4 N sodium or potassium hydroxide but near the equivalence point potentials were sluggish in their attainment and required considerably long time to reach equilibrium. However, in the presence of osmic acid and under identical alkali concentrations (1—4 N), this reaction was uniformly rapid. While the quantity of osmic acid was not critical in the arsenite oxidation by ferricyanide, it had to be limited to 0.1 ml of 0.25% osmic acid in the corresponding hydrazine reaction. Larger quantities of the catalyst oxidize hydrazine through a secondary reaction: $OsO_4 + 2N_2H_4 \rightarrow Os + 2N_2 + 4H_2O$. These observations are analogous to the osmic acid catalyzed reaction between chlorate and iodide where the latter is oxidized to iodine through a side reaction[1]: $OsO_4 + 4I^- + 4H^+ \rightarrow OsO_2 + 2I_2 + 2H_2O$.

Data in Tables 1 and 2 show that the present method is suitable for the determination of 0.023—0.23 g hydrazine sulfate and of 0.02—0.17 g arsenious oxide. Besides its simplicity and accuracy, the method may be adapted for the standardization of ferricyanide as both hydrazine sulfate and arsenious oxide are available in a very pure form and can be weighed as primary standards.

Summary

Potentiometric titrations of potassium ferricyanide with hydrazine sulfate and arsenic(III) are shown to be feasible at room temperature (25—30° C) and in an optimum alkali concentration of about 2 N when carried out in the initial presence of a few drops of osmic acid as catalyst. The method which is simple, rapid and accurate can be used in the estimation of hydrazine, arsenic(III) or ferricyanide.

References

[1] Feigl, F.: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, p. 123. New York: Academic Press 1949. — [2] del Fresno, C., and L. Valdes: Z. anorg. allg. Chem. **183**, 258 (1929); cf. Kolthoff, I. M., and N. H. Furman: Potentiometric Titrations, p. 321. New York: J. Wiley & Sons 1949. — [3] Gleu, K.: Z. analyt. Chem. **95**, 305 (1933). — [4] Hofmann, K. A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3329 (1912). — [5] Hofmann, K. A., G. Erhart and G. Schneider: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1657 (1913). — [6] Solymosi, F.: Acta chim. Acad. Sci. hung. **16**, 267 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **158**, 212 (1957). — [7] Solymosi, F.: Naturwissenschaften **44**, 374 (1957). — [8] Suseela, B.: Z. analyt. Chem. **145**, 175 (1955). — [9] Vulterin, J., and J. Zýka: Chem. Listy **48**, 1762 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 143 (1955/56).

Dr. (Mrs.) Suseela B. Sant, Department of Chemistry, Mt. Holyoke College, South Hadley, Mass. (USA)

Aus der Chemischen Abteilung des Staatlichen Institutes für Hygiene und Infektionskrankheiten, Saarbrücken (Vorsteher: Prof. Dr. Ulrich)

Physikalisch-chemische Meßmethoden zur Ermittlung optimaler Bedingungen in der Papierelektrophorese

Von

W. Croon und H. Croon

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. Februar 1959)

I

Bekanntlich ist zur Trennung von Proteinen eine bestimmte Energie erforderlich, die bei der Elektrophorese[4] in Form von elektrischer Energie aufgebracht wird. Hierbei muß das elektrische Feld neben der Kraft zur Polarisation des Eiweißgemisches noch eine zusätzliche Kraft zur Differenzierung der einzelnen Eiweißfraktionen liefern. Diese Energiebeträge sind für gewisse Molekulargruppen konstant und charakteristisch. Wir ermittelten, daß zur Elektrophorese von Eiweißen eine Mindestfeldstärke von 0,7 V/cm erforderlich ist. Nach erfolgter Trennung verhalten sich die Eiweißfraktionen ähnlich Ionen einer Flüssigkeit, deren Bewegungskraft im elektrischen Feld mit zunehmender Feldstärke gleichfalls ansteigt.

Außer den Antriebskräften, die proportional der Feldstärke sind, wirken Reibungskräfte auf das Molekül ein, die bei der Papierelektrophorese einmal durch das Capillarsystem des Trägermediums, zum anderen durch die Strömung des Puffers in der Kammer bedingt sind. Während die Reibungskräfte von der Morphologie und Struktur der Eiweißkörper sowie des Papiers abhängig sind, wird die Strömung durch

die bei großen Feldstärken gleichzeitig auftretende Stromwärme und damit verbundene Verdunstung hervorgerufen.

Die erwähnten Faktoren wirken sich besonders störend bei elektrophoretischen Proteintrennungen mittels hoher Feldstärken aus, so daß der Vorteil der bei hohen Feldstärken erreichten größeren Wanderungsgeschwindigkeit und dadurch bedingten Laufzeitverkürzung gegenüber Niedervoltelektrophoresen stark beeinträchtigt wird.

Wir umgingen diese sich gegenseitig hemmenden Einflüsse mit einem Netzanschlußgerät[1], das uns einen regelbar stabilisierten Gleichstrom lieferte, und betrieben unsere Elektrophoresekammer statt mit einer konstanten Spannung mit einer konstanten Stromstärke, die je Zentimeter Papierstreifenbreite bei unseren Versuchen 0,5 Milliamp. betrug. Beschickten wir die Kammer mit dem gebräuchlichen[3] Veronal-Veronalnatriumpuffer p_H 8,6, so erreichten wir bei Papierstreifen (Schl.&Sch. 2043b) von 30 cm Länge eine Anfangsspannung von 650 V. Nach einer Dauer der Elektrophorese von 4 Std verringerte sich die Spannung auf durchschnittlich 250 V. Unsere Pherogramme waren in der Auswertung denen der Niedervoltelektrophorese vergleichbar. Durch den bei gleichbleibender Stromstärke exponentiell auftretenden Spannungsabfall stellt sich eine annähernd konstante Papiertemperatur ein. Einflüsse der Außentemperatur können den beobachteten Spannungsabfall geringfügig vergrößern und dadurch die Wanderungsgeschwindigkeit der Proteinfraktionen herabsetzen, wirken sich jedoch nicht nachteilig auf die Trennungsschärfe des Pherogrammes aus. Wir erhielten im Durchschnitt nach einer Laufzeit von 4 Std unter den oben angegebenen Bedingungen Proteintrennungen, deren äußerste Entfernungen (Albumin-γ-Globulin) zwischen 10 und 11 cm lagen. Unser stromstabilisiertes Netzgerät gestattet uns, kontinuierlich gewünschte Stromstärken zwischen 1 und 10 Milliamp. an der Potentiometerschraube einzustellen. Durch den absichtlich nur für kleinere Widerstandsschwankungen ausgelegten automatischen Regelbereich sind wir in der Lage, durch Anbringen von Markierungspunkten an dem Potentiometer des Gerätes unser jeweils verwendetes Puffersystem in Übereinstimmung mit dem eingebauten Ampèremeter zu bringen und so das Gerät zu eichen. Infolge der Begrenzung des Regelbereiches treten bei Änderungen des Puffers (z. B. Verbrauch) Abweichungen zwischen Potentiometermarkierung und Ampèremeterausschlag auf, die uns erlauben, die für eine Elektrophorese erforderlichen Bedingungen in der Kammer laufend zu kontrollieren.

II

Wie aus den einschlägigen wissenschaftlichen Schriften bekannt ist, bewirken Veränderungen der Wasserstoffionenkonzentration und Ionenstärke des Puffers Variationen der Wanderungsgeschwindigkeit der

Proteinfraktionen in der Papierelektrophorese. Unsere Untersuchungen dieser Einflüsse sind in den Abb. 1 u. 2 dargestellt.

Abb. 1 stellt den Laufweg der gewählten Proteine in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration dar. Zur Bestimmung der Meßpunkte diente uns ein Gemisch aus Albumin und γ-Globulin, das in 9 verschiedenen Pufferlösungen (p_H 2—10) von jeweils konstanter Ionenstärke elektrophoretisch unter gleichbleibenden Bedingungen getrennt wurde. Wir wählten dabei als Parameter die Ionenstärke, die proportional

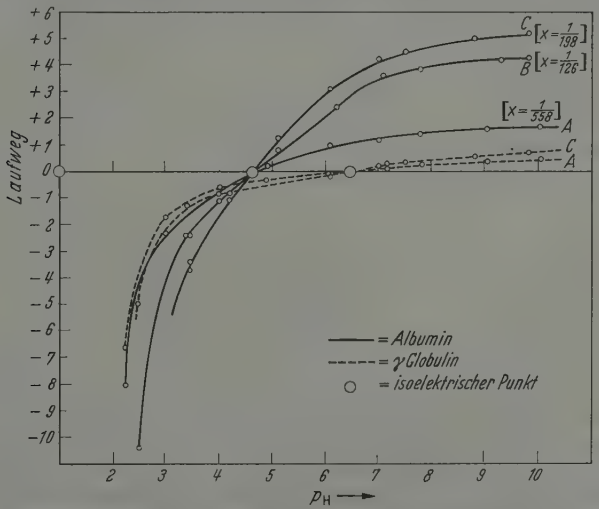

Abb. 1. Albumin-Globulin-Fraktionskurven (Abhängigkeit des Laufweges vom p_H-Wert des Puffers)

der Leitfähigkeit des Puffers ist. Die Kurven zeigen anfangs einen fast linearen Anstieg, d.h. der Laufweg der Proteine verkürzt sich proportional der Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration. Die Albuminkurven durchschneiden die Nullinien des Diagrammes bei p_H 4,6 (isoelektrischer Punkt), während der isoelektrische Punkt für die γ-Globuline bei p_H 6,5 gemessen wurde. Bei weiterer Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration wird der Laufweg in positiver Richtung größer, ab p_H 7 stellt sich eine konstante Laufgeschwindigkeit ein. Sämtliche Kurven wurden um die Auswanderung des Strömungsnullpunktes von der Startlinie, die durch den Mittelpunkt des Papierstreifens gelegt wurde, reduziert.

Abb. 2 stellt den Laufweg einer Albuminfraktion in einem Puffer von p_H 8,5 in Abhängigkeit zur Leitfähigkeit des verwendeten Puffers dar. Auch hier wird deutlich, daß mit geringerer Leitfähigkeit, die proportional der Ionenstärke ist, die Wanderungsgeschwindigkeit bis zu einem

Sättigungswert zunimmt. Wir erhielten z. B. bei Puffer der Leitfähigkeit $^1/_{180}$ S Pherogramme mit einer Trennlänge von 9—10 cm innerhalb einer Laufzeit von 2,5 Std.

Durch mehrmaliges Verwenden des gleichen Puffers konnten wir beobachten, daß dieser nach einer gewissen Anzahl von Elektrophoresen seine ihm ursprünglich zugeteilte Konzentration und damit die Leitfähigkeit änderte. Die Anzahl der bei den jeweils eingestellten Pufferverdünnungen durchgeführten, noch brauchbaren Proteintrennungen ist aus den an den Markierungslinien a—d der Abb. 2 angebrachten Zahlen ersichtlich.

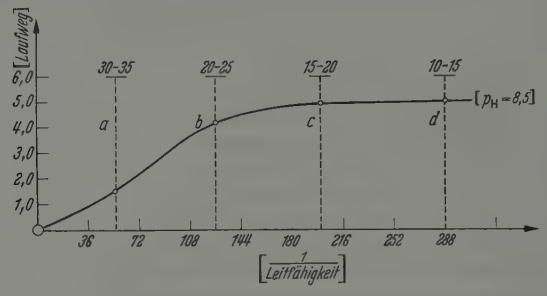

Abb. 2. Albumin-Fraktionskurve (Abhängigkeit des Laufweges von der Leitfähigkeit des Puffers)

Über die aufzutragende Menge eines papierelektrophoretisch zu trennenden Serums bei Papierstreifenbreite von 4 cm wurde von uns bereits in einer früheren Veröffentlichung berichtet[2]. Wir ermittelten damals, daß zur quantitativen Auswertung eines Serumpherogrammes die optimale Menge von 7 μl Serum erforderlich ist. Diese Menge kann jedoch bei Proteintrennungen sehr verdünnter Lösungen erst nach vorheriger Anreicherung der Eiweiße erreicht werden. Zu diesem Zwecke nutzten wir die bei Stromdurchgang in der Elektrophoresekammer auftretende Stromwärme bzw. die durch sie bewirkte Verdunstung mit gleichzeitigem Nachströmen des Puffers in die Papierfläche aus. Wir beobachteten, daß sich bei gesteigerter Verdunstung eine von beiden Kammertrögen ausgehende Pufferströmung einstellt, die etwa in der Mitte des Papiers, im Strömungsnullpunkt, zur Ruhe kommt. Den gleichen Effekt erreichten wir, wenn wir das Papier gleichmäßig mit einer verdünnten Eiweißlösung tränkten und diese in der Kammer mit Pufferlösung durch Wechselstrom erwärmten, so daß Verdunstung auftrat. Die Eiweißfronten verengten sich im Verlauf von 3 Std und konnten nach Anfärbung als schmales Band im Strömungsnullpunkt des Papiers sichtbar gemacht werden. In der anschließend unter den besprochenen Bedingungen erfolgten Trennung eines ungefärbten, mit Protein angereicherten Papierstreifens erhielten wir die bekannte Fraktionierung.

Unsere Versuche beschränkten sich bisher auf die durchschnittliche Eiweißmenge in normalem Liquor cerebrospinalis, wobei wir zur Anreicherung mit etwa 4—5 ml der Ausgangssubstanz arbeiteten. Weitere Versuche in dieser Richtung sind noch nicht abgeschlossen.

Zusammenfassung

Unsere Versuche zur Ermittlung optimaler Bedingungen für die praktische Durchführung der Papierelektrophorese befaßten sich

1. mit den energetisch günstigsten Verhältnissen in der Elektrophoresekammer. Wir fanden, daß Elektrophoresen mit stabilisiertem Strom das Arbeiten mit höheren Spannungen ermöglichten, ohne daß besondere Kühlvorrichtungen zur Ableitung der Stromwärme erforderlich waren. Bei Anwendung von 0,5 Milliamp./cm konnten wir die Trennzeit gegenüber spannungsstabilisiertem Arbeiten mit 10 V/cm ohne Beeinträchtigung der Trennschärfe und Länge des Pherogrammes um $^1/_3$ verkürzen, so daß wir statt mit 6 Std mit 4 Std Trenndauer auskamen.

2. Im 2. Abschnitt wurden Versuche über Variationen des verwendeten Puffers beschrieben. So fanden wir, daß einmal günstigste Trennungen im alkalischen Bereich einer Pufferlösung lagen, zum anderen, daß bei geringerer Leitfähigkeit der Pufferlösung größere Laufwege erzielt wurden. Wir erreichten unter den oben angegebenen Spannungs- und Stromverhältnissen mit Veronalpuffer von p_H 8,6—8,8 und einer Leitfähigkeit von $^1/_{180}$ S in einer normalen Elektrophoresekammer Pherogramme von 9—10 cm Länge in Trennzeiten von 2—2,5 Std. — Die beobachtete geringere Haltbarkeit unserer verdünnten Pufferlösung im Gebrauch macht zwar ein öfteres Erneuern der Kammerflüssigkeit erforderlich. Dieser Nachteil wird jedoch durch den Vorteil der mit dem verdünnten Puffer erreichten Laufzeitverkürzung mindestens kompensiert.

3. Zum Schluß wurde über eine Anreicherungsmethode für Eiweiße aus verdünnten Lösungen berichtet. Wir führten Versuche aus, in denen wir 4—5 ml einer Eiweißlösung, die dem prozentualen Proteingehalt z.B. des Liquors cerebrospinalis entsprach, auf dem zur Elektrophorese bestimmten Papier auftrugen und das Eiweiß durch Verdunsten in der offenen Kammer, die mit Wechselstrom geheizt wurde, innerhalb 3 Std anreicherten. Anschließend konnte das so angereicherte Proteingemisch auf dem gleichen Streifen mit 0,5 Milliamp./cm elektrophoretisch in seine Fraktionen getrennt werden.

Literatur

[1] Croon, W., u. H. Croon: Naturwissenschaften **42**, 439 (1955). — [2] Croon, W., u. H. Croon: Naturwissenschaften **45**, 110 (1958). — [3] Durrum, E.: La Microélectrophorèse; zit. nach. Macheboeuf, M.: Electrophorèse sur Papier/-Electro-Rheo-Phorese/-Expansion/Scientifique 15, Paris-6. — [4] Wunderly, Ch.: Die Papierelektrophorese. Verl. Sauerländer. 1954. Aarau (Schweiz).

W. Croon, staatl. gepr. Lebensmittelchemikerin, Saarbrücken, Charlottenstr. 7

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Die Analyse von flüchtigen 2-Komponentenmischungen durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen an ihren Dämpfen beschreiben H. W. Linde und L. B. Rogers[1]. Neun binäre Mischungen (organischer Stoffe sowie Wasser) werden im einzelnen untersucht, als Beispiel werden die Ergebnisse des Systems Aceton-Wasser mitgeteilt. Die Wärmeleitfähigkeit zeigt in Abhängigkeit von der Molfraktion des Acetons etwa den umgekehrten Verlauf wie der Dampfdruck der Mischung. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist sehr gut (die Standardabweichung in Prozenten schwankt von 0,07—0,18), so daß prinzipiell auf diese Art Analysen möglich sind. Durchläuft die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung ein Maximum oder Minimum, so sind Analysen nur durch Messung bei 2 Temperaturen ausführbar. — *Apparatur und Arbeitsweise.* Zu den Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurde ein Thermistor aus einer Veco-Wärmeleitfähigkeitszelle Modell 139-2 (Victory Engineering Corporation, Union, New Jersey) in Wheatstone-Schaltung verwendet. In den übrigen Brückenzweigen lagen Präzisionsdrahtwiderstände. Bei 750 Ohm hatte der Thermistor eine Temperatur von 57° C. Der gesamte Zellblock lag in einem Ölbadthermostaten bei 30,00 $\pm$ 0,02° C. Durch Verwendung eines Rubicon-Potentiometers (empfindlich bis 0,1 mV) betrug die kleinste meßbare Wärmeleitfähigkeit $0{,}4 \cdot 10^{-7}$ cal/cm · sec · °C. Das Verdampfen wurde aus 2 in Serie geschalteten Glasröhren (18 $\times$ 250 mm) vorgenommen, in die Glasfritten 6 cm tief eintauchten. In einem Wasserbad wurde auf 25 $\pm$ 0,1° C gehalten. Die Strömungsgeschwindigkeit des als Trägergas verwendeten Stickstoffes betrug im allgemeinen 20 ml/min. Eine Konstanz des Verdampfens wurde nach 10 min erreicht. Bei manchen Mischungen oder auch reinen Komponenten (Aceton-Schwefelkohlenstoff; Aceton; Chloroform) wurde eine kontinuierliche Drift beobachtet.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 347—353 (1958). Inst. Technol. Cambridge, Mass. (USA). D. Jentzsch

Gaschromatographie. J. D. Boggus und N. G. Adams[1] beschreiben *ein Verfahren zur gaschromatographischen Spurenanalyse,* das sich allgemein für die Anreicherung und für die anschließende Bestimmung von Komponenten in geringer Konzentration eignet. Es wird in der vorliegenden Arbeit für die Bestimmung von *Isopentan (a), n-Pentan (b), 2,2-Dimethylbutan (c), 2,3-Dimethylbutan* und *2-Methylpentan (d), 3-Methylpentan (e), Bromäthan (f)* sowie *1,1-Dichloräthan (g)* in *Chloräthan* (Reinheit 99%) im einzelnen beschrieben. — *Versuchsanordnung.* 2 Perkin-Elmer-Gaschromatographen, Modell 154, werden miteinander kombiniert. Der erste dient der Anreicherung und Kondensation der Spuren, der zweite wird für die gaschromatographische Analyse benutzt. Geringfügige Ergänzungen an den Geräten ermöglichen das Anbringen eines U-förmig gebogenen Glasrohres zum Sammeln bei Kühlung bzw. zum Aufgeben nach Heizen. Im ersten Gerät befindet sich eine etwa 3 m lange Säule (äußerer ⌀ etwa 1,3 cm), gefüllt mit Nujol-Mineralöl auf C-22 Firebrick (40—70 mesh, 20:100 Gewichtsteile). Die Arbeitstemperatur beträgt 40° C, die Fließgeschwindigkeit des Heliums (bzw. Stickstoffs) 150 ml/min. Im zweiten Gerät ist eine Säule der gleichen Länge (äußerer ⌀ etwa 0,6 cm) mit

der gleichen Füllung angebracht. Die Arbeitstemperatur beträgt nur 30° C und die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases 50 ml/min. — *Arbeitsweise.* Dem strömenden Chloräthan wird eine Probe entnommen und diese in eine V 2A-Stahlflasche (etwa 1700 ml) gebracht. Als innerer Standard werden 0,02 Gew.-% n-Hexan zugegeben. Eine besondere Apparatur hierfür wird beschrieben. Nach der Probenaufgabe tritt Chloräthan mit einigen C_4-Kohlenwasserstoffen zuerst aus (0—4 min) und wird verworfen. Darauf beginnt die Sammlung der folgenden Komponenten (etwa 20 min lang) in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle. Diese wird nach Versuchsende an das andere Gerät angeschlossen. Nach dem Aufheizen wird die gesammelte Probe vom Trägergas in die Säule gespült. Das danach entstehende Chromatogramm erlaubt die quantitative Auswertung. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Empfindlichkeit für alle Hexanisomeren die gleiche wie für n-Hexan ist. Die Auswertung der Pentanisomeren erfolgt mit Hilfe eines Eichfaktors. Die mitgeteilten Analysenergebnisse lassen erkennen, daß die Methode von 5—3000 ppm etwa die gleiche Genauigkeit hat. Die oben genannten Substanzen werden in folgenden Konzentrationen (Mittelwerte in ppm) bestimmt: *a* 2745 (Standardabweichung in ppm: 118,5; relativer Fehler in Prozenten: 4,3), *b* 44,8 (1,89; 4,2), *c* 11,4 (0,32; 2,8), *d* 176,8 (5,22; 2,9), *e* 10,9 (1,94; 17,8), *f* 5,9 (0,49; 8,3), $g < 0{,}5$. Die Ursache der hohen Abweichungen bei 3-Methylpentan blieben ungeklärt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1471—1473 (1958). Ethyl Corp., Baton Rouge, La. (USA). D. Jentzsch

R. Komers, K. Kochloefl und V. Bazant[1] beschreiben *gaschromatographische Trennungen der stereoisomeren Methylcyclohexanole.* Die Messungen werden mit einem handelsüblichen Apparat (Griffin u. George, Ltd., London) durchgeführt, der mit einer Platindrahtwärmeleitfähigkeitszelle und einem 1 mV-Recorder ausgerüstet ist. Als Trägergas dient Stickstoff. Glycerin (17% auf Celite 545, 3,6 g Mischung/Säule) und Erythrit (25% auf Celite 545, 6,4 g Mischung/Säule) werden als stationäre Phasen bei 109° C bzw. 130° C verwendet. Für *cis-2-, trans-3-* und *cis-4-Methylcyclohexanol* sind die spezifischen Retentionsvolumina angegeben, für die anderen Isomeren sind je nach dem Substitutionstyp die Retentionsverhältnisse auf eine dieser 3 Substanzen bezogen. Die entsprechenden Methylcyclohexanone lassen sich durch ihre geringeren Retentionszeiten gut abtrennen.

[1] Chem. and Ind. **1958**, 1405—1406. Akad. Wiss. Prag (ČSR). D. Jentzsch

Papierchromatographie. Die bei der *quantitativen Auswertung von Rundfilterchromatogrammen* wegen des Flächenzuwachses mit steigendem R_f-Wert auftretenden Schwierigkeiten werden bei einem von H. Erbring, P. Patt und N. Frey[1] entwickelten, indirekten densitometrischen Verfahren in folgender Weise umgangen. Die Verff. fertigen von dem entwickelten und angefärbten Chromatogramm zunächst ein lichtwertgetreues Negativ an (Reflexkopierverfahren auf Agfa-Kopex-Papier). Von diesem Negativ wird ein keilförmiger Ausschnitt auf die mit einem entsprechenden keilförmigen Ausschnitt versehene Abdeckmaske des Densitometers mit Hilfe einer Glasplatte fest aufgedrückt. Diese Maske wird von einem Synchronmotor mit Zahnstangentrieb zwischen einer konstanten, fadenförmigen und bis auf einem schmalen Spalt abgeblendeten Lichtquelle (Spaltrichtung quer zur Keilachse) und einer flächenproportionalen Photozelle hindurchgeführt. Bei leerer Maske schreibt das nachgeschaltete Registrierinstrument (Multiflexgalvanometer mit Nachlaufschreiber), dessen Papiervorschub synchron mit dem Maskenvorschub erfolgt, eine Gerade, deren Lage durch ein im Meßkreis liegendes Potentiometer verschoben werden kann. Man beginnt mit der Registrierung mit eingelegtem Negativ an der Keilspitze, wo der gemessene Photostrom ≈ 0 ist.

Den 100%-Punkt stellt man auf der hellsten Zone des Chromatogramms ein. Nun wird das Negativ von der Keilspitze an durchlaufend registriert, wobei die Maxima des resultierenden Kurvenzuges den chromatographischen Zonen entsprechen. Anschließend schreibt man bei leerer Maske (nach Rückstellung des Registrierpapieres) die Nullinie, deren Anfangspunkt man mit Hilfe des erwähnten Potentiometers auf den Anfangspunkt der Registrierkurve legt. Anschließend planimetriert man die von der Nullinie und der Registrierkurve begrenzten Bandenfläche F_i und errechnet die relativen Flächengrößen $F_i/\Sigma F$. Sofern die chromatographisch getrennten Substanzen mit dem Erkennungsreagens gleichartig reagieren, ergeben sich ihre prozentualen Anteile S_i am eingesetzten Substanzgemisch zu $S_i = 100\, F_i/\Sigma F$. — Die Verff. haben das Auswerteverfahren am Beispiel chromatographisch getrennter Gemische aus *Alanin* und *Valin* bzw. aus *Histidinhydrochlorid*, *Alanin* und *Valin* geprüft. Die aus den Zahlenangaben der Autoren für je 5 bzw. 6 Bestimmungen errechneten relativen Standardabweichungen liegen bei Substanzmengen von 1—20 μg zwischen 2 und 9%. Mit der gleichen Methode haben die Verff. ein Gemisch von Herzglykosiden der *Convallaria majalis* aufgetrennt und die Komponenten quantitativ bestimmt. — Über die Einzelheiten der chromatographischen Trennungen möge man sich an Hand des Originals unterrichten.

[1] Arzneimittel-Forsch. 8, 289—292 (1958). Fa. Dr. Madaus & Co., Köln-Merheim. H. Hartkamp

Die zweidimensionale Auftrennung von Substanzgemischen durch Papierchromatographie und nachfolgende Papierelektrophorese bietet nach P. Bianchini[1] zahlreiche analytische Möglichkeiten. Als Beispiel führt der Verf. die Auftrennung eines Gemisches aus *Alanin*, *Arginin*, *Asparagin*, *Cystin*, *Cystein*, *Phenylalanin*, *Glycin*, *Glutaminsäure*, *Histamin*, *Isoleucin*, *Leucin*, *Lysin*, *Prolin*, *Threonin*, *Tryptophan*, *Valin* und *5-Hydroxytryptamin* an. Das Substanzgemisch wird in der Mitte der Startlinie aufgetragen und zunächst aufsteigend mit dem Laufmittel Butanol-Essigsäure-Wasser (75:15:10) auf Whatman-Papier Nr. 3 MM (30 × 30 cm) chromatographiert. Nach vollständiger Trocknung an der Luft wird das Chromatogramm in einer Anordnung nach Durrum einer 5stündigen Elektrophorese in Boratpuffer (p_H 8,6) bei 8 V/cm unterworfen. Dadurch wird eine vollständige Zerlegung des Gemisches in seine Komponenten erreicht, die in gewohnter Weise auf dem Papier lokalisiert werden. Analog ist bei der als weiteres Beispiel genannten Trennung von *Glucosamin*, *Lävulose*, *Glucose*, *Galakturonsäure* und *Glucuronsäure* zu verfahren. An die aufsteigende papierchromatographische Trennung mit 80%igem Phenol als Laufmittel schließt sich die 14stündige Elektrophorese in Boratpuffer (p_H 8,6) mit 5 V/cm und die Lokalisierung der Flecken mit Anilinphthalat an. Die Uronsäuren werden dabei vollständig vom Glucosamin getrennt. Mit der beschriebenen Arbeitsweise konnte der Verf. eine unbekannte biologische Aktivität aus einem aminosäurehaltigen Gewebsextrakt isolieren, die sich auf rein chromatographischem Wege (ein- und zweidimensional) nicht hatte abtrennen lassen.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 34, 191—195 (1958). Lab. Ricerche „Crinos" Ind. farmacobiol., Mailand (Italien). H. Hartkamp

Papierelektrophorese. *Zur Elektrophorese auf horizontal liegendem Papierstreifen* empfiehlt R. A. Brenan[1] die im Laboratorium einfach herstellbare Glasvorrichtung nach Abb. 1 (S. 123) mit zur Spannung des Streifens (*2*) gebogenen Glasstabgewichten (*3*) nach Abb. 2 (S. 123). Die Streifen werden nach der Elektrolyse mit den Gewichten am Rahmen (*1*) herausgenommen und gespannt getrocknet.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) 3, 499—500 (1958). General. Hosp., Burton-on-Trent (England). K. Cruse

Eine Apparatur zum automatischen Färben und Entfärben von Pherogrammen haben O. P. Foss und B. Andersen[1] konstruiert. Die Apparatur (Abbildungen im Original) besteht aus einem Plastikrahmen, über den die Pherogramme mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung gespannt werden können, einem keramischen Trog, der mit einem Einfüll- und Abflußstutzen versehen ist und in dem der Plastikrahmen rotiert, einem Elektromotor zum Antrieb der Rotationswelle und einer Plastikhaube zum Abdecken von Trog und Plastikrahmen. Bei Gebrauch der Apparatur werden die Pherogramme mit einem Gemisch aus Methylalkohol und Essigsäure (9:1) befeuchtet und in den Plastikrahmen eingespannt. Man füllt den Trog mit der Reagenslösung (z. B. eine gesätt. Lösung von Amidoschwarz 10B in Methanol), läßt den Plastikrahmen 20 min rotieren (Rotationsgeschwindigkeit 6 U/min) und tauscht dann die Reagenslösung gegen eine geeignete Waschlösung aus (z. B. eine 30%ige wäßrige Acetonlösung). Im vorliegenden Fall werden die Pherogramme 2mal jeweils 15 min gewaschen (die Waschlösung wird nach den ersten 15 min erneuert). Man erhält einen klaren weißen Hintergrund, auf dem sich die einzelnen Farbflecke gut abzeichnen.

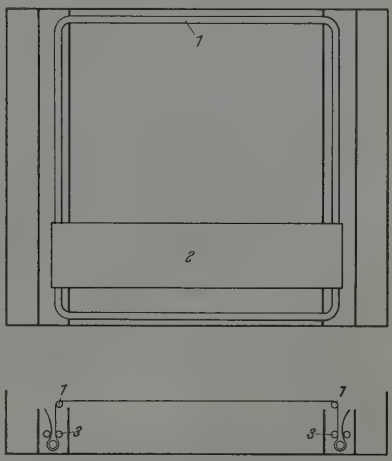

Abb. 1. Vorrichtung zur Horizontal-Elektrophorese nach Brenan

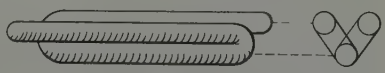
Abb. 2. Glasstab als Spanngewicht

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **10**, 344 (1958). Ulleval Hosp., Oslo (Norwegen). K. Machner

Titration von Säuren in nichtwäßriger Lösung. *Tetrabutylammoniumhydroxyd* liefert als Titrant bei der potentiometrischen Titration schwacher und sehr schwacher Säuren (z. B. unsubstituierter Monocarbonsäuren und Phenol) in *Pyridin* ausgezeichnete Ergebnisse. Dagegen treten nach R. H. Cundiff und P. C. Markunas[1] bei Säuregemischen, die eine starke Säure enthalten, kleine, aber deutliche Abweichungen auf. Bei der Titration von Schwefelsäure stimmen die beiden Säureäquivalente fast nie überein. Das zweite Äquivalent ist stets zu hoch, das erste um denselben Betrag (bis 6%) zu niedrig, jedoch stimmt die Gesamtacidität jeweils sehr gut. Diese Abweichungen werden auf Verunreinigungen im Titranten bzw. auf Nebenreaktionen des Lösungsmittels mit der starken Säure zurückgeführt. Das Reagens, 0,1 n in Benzol-Methanol (10:1), wird durch Umsetzen von $(Bu)_4NJ$ mit Ag_2O im Eisbad bereitet (Jodid kann teilweise durch Bromid ersetzt sein). Das Passieren durch eine kleine Anionenaustauscherkolonne (Amberlite IRA-400, OH-Form, p.a.) beseitigt die Verunreinigungen vollständig und gibt dann einwandfreie Ergebnisse bei allen Arten von Säuren. Unter CO_2- und Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt, ist die Lösung mindestens 2 Monate stabil. Titriert werden jeweils 0,7—0,9 mÄq. Säure in 50 ml Pyridin (technische Ware wird über festem NaOH destilliert und so verwendet) potentiometrisch unter Stickstoff mit einer

Beckman-Glaselektrode Nr. 4990-80, einer Beckman-Kalomelelektrode 1170-71, bei der die gesätt. wäßrige KCl-Lösung durch eine gesätt. methanolische KCl-Lösung ersetzt ist und einer Mikrobürette mit Teflonhahn. Die Auswertung erfolgt graphisch unter Korrektur um den Blindwert des Lösungsmittels. Die Maßlösung wird gegen Benzoesäure eingestellt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1450—1452 (1958). R. J. Reynolds Tobacco Co., Winston-Salem, N.C. (USA). E. Bankmann

In einer weiteren Arbeit zur Säuretitration in nichtwäßrigen Lösungen mit Tetrabutylammoniumhydroxyd überprüfen R. H. Cundiff und P. C. Markunas[1] das *Verhalten der starken Säuren gegenüber dem benutzten Lösungsmittel*, nachdem mit dem durch Anionenaustausch gereinigten Titranten gelegentlich ähnliche Abweichungen wie mit ungereinigtem Reagens beobachtet worden sind. Untersucht werden folgende Lösungsmittel: Aceton, Isopropanol, Dimethylformamid, Acetonitril, Isobutylmethylketon und Pyridin. Die ersten 4 werden ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Isobutylmethylketon wird nach D. B. Bruss und G. E. A. Wyld[2] gereinigt. Die Titration wird wie zuvor beschrieben[3] ausgeführt. Je länger die Einwirkung der starken Säure auf das Lösungsmittel ist, desto stärker sind die Nebenreaktionen und entsprechend die Bestimmungsfehler. Dies ist besonders ausgeprägt bei Dimethylformamid (Hydrolyse zu Ameisensäure), weniger stark bei Isobutylmethylketon und Acetonitril und nur noch gering bei Aceton und Isopropanol. Lediglich Pyridin zeigt keine Nebenreaktion und ist für die Bestimmung von Gemischen schwacher mit einer oder mehreren starken Säuren (H_2SO_4, HCl) bestens geeignet. Bei der Titration von nur schwachen Säuren treten diese Erscheinungen nicht auf; alle untersuchten Lösungsmittel sind gleichermaßen brauchbar.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1447—1449 (1958). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 232 (1957); vgl. diese Z. **159**, 130 (1957/58). — [3] Cundiff, R. H., und P. C. Markunas: Analyt. Chemistry **30**, 1450 (1958); vgl. das vorstehende Referat.
E. Bankmann

Schema der qualitativen Analyse. Die *qualitative Analyse des unlöslichen Rückstandes* hat G. B. S. Salaria[1] in Fortführung seiner Arbeiten[2] auch auf Iridium, Rhodium, Ruthenium, Wolfram, Niob, Tantal, Fluoride, Phosphate, Oxyde und Sulfate ausgedehnt. Es bedarf bei Einschluß der oben genannten, selteneren Bestandteile des unlöslichen Rückstandes in das gegebene Analysenschema[2] keiner Änderung dieses Schemas mit Ausnahme des letzten Arbeitsganges (Schmelzen mit NaOH, Na_2CO_3 und KNO_3), der wie folgt geändert werden muß: Zur erkalteten Schmelze fügt man 1 n K_2CO_3-Lösung, um Niob und Tantal in Lösung zu erhalten, filtriert den Rückstand I ab und teilt das Filtrat in 2 Teile. Im 1. Teil des Filtrates können *Phosphat*, *Sulfat*, *Fluorid* und *Silicat* nach üblichen Verfahren nachgewiesen werden. Im 2. Teil des Filtrates macht man stark salzsauer, kocht und filtriert (Filtrat A). Die Fällung kann *Tantal* und *Wolfram* als Oxyde enthalten. Sie wird mit Natronlauge behandelt. Wolfram löst sich als Wolframat und wird mit Zink durch Blaufärbung nachgewiesen. Das Tantaloxyd ist unlöslich in Natronlauge, löst sich aber in Ammoniumoxalatlösung, die 1 n an Schwefelsäure ist, und kann in dieser Lösung mit Tannin als gelbe Fällung nachgewiesen werden. — Das Filtrat A wird mit 4 n Natronlauge fast neutralisiert und in schwach saurer Lösung mit 2 n Natriumsulfidlösung versetzt. Man gibt noch 4—5 g Ammoniumacetat zu, filtriert und kann im Filtrat wie üblich *Antimon* und *Zinn* nachweisen. Die Fällung wird mit verdünnter Salzsäure extrahiert, wobei vorhandenes *Ruthenium* als braunes Ru_2S_3 zurückbleibt. Die abfiltrierte, salzsaure Lösung wird mit Natronlauge, Soda und Natriumperoxyd gekocht und filtriert. Im Filtrat lassen sich

Chrom und *Aluminium* nach bekannten Methoden erkennen. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit konz. Salpetersäure gekocht und nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser filtriert. Im Filtrat läßt sich das *Titan* erkennen; im Niederschlag befindet sich *Niob* als Pentoxyd. Es wird in 1 n schwefelsaurer Ammoniumoxalatlösung gelöst und gibt nach Versetzen mit Tannin und Ammoniumacetat eine orangefarbene Fällung. — Den Rückstand I (siehe oben) kocht man mit Königswasser, dampft zur Trockne ein, nimmt in verdünnter Salzsäure auf und filtriert. Es bleiben ThO_2, CeO_2 und Rhodiumoxyde ungelöst zurück (Rückstand II). Im Filtrat lassen sich durch Zusatz von Natriumsulfidlösung, Ammoniumacetat und Soda NiS und die Hydroxyde bzw. Carbonate von Zr, Ti, Th, Sc, Y, La, Seltenen Erden, Ba, Sr, Ca ausfällen. Im Filtrat dieser Fällung können *Iridium* und *Nickel* nachgewiesen werden. Die Fällung wird mit kalter 1 n Salzsäure behandelt, wobei nur NiS ungelöst zurückbleibt. Die Lösung wird durch Verdünnen 0,5 n an Säure gemacht, und zur heißen Lösung wird ein Überschuß an gesätt. Oxalsäurelösung gegeben. Hier fallen die Oxalate von Th, Sc, Y, La und den Seltenen Erden aus. Die Erdalkalien können im Filtrat nachgewiesen werden. — Rückstand II wird in einem Porzellantiegel mit Kaliumhydrogensulfat geschmolzen. Man löst die erkaltete Schmelze in verdünnter Salzsäure, versetzt mit der 2 n Na_2S-Lösung, viel konz. Salzsäure, 10—15 g Ammoniumacetat, kocht und kann braunes *Rhodium*sulfid, Rh_2S, abfiltrieren. *Th* und *Ce* lassen sich im Filtrat nachweisen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 316—319 (1958). Univ. Allahabad (Indien). — [2] Salaria, G. B. S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 509 (1957); vgl. diese Z. **154**, 42 (1957). Klaus Brodersen

Über die Anfänge der quantitativen anorganischen Analyse berichtet R. E. Coulson[1], wobei vor allem auf die Arbeiten von Bergmann, Klaproth und Berzelius eingegangen wird, die eine Anzahl von Verbindungen, darunter viele Mineralien, analysierten und Arbeitsvorschriften dafür aufstellten. Aber auch schon wesentlich früher, z. B. von Agricola werden analytische Verfahren beschrieben.

[1] Talanta (London) **1**, 256—262 (1958). Imp. Smelting Corp. Ltd., Avonmouth, Bristol (England). G. Denk

Über die Anwendung der Pyrohydrolyse in der Tüpfelanalyse berichten F. Feigl, D. Hagenauer-Castro und E. Jungreis[1]. Das neue Verfahren beruht darauf, daß bei vielen organischen Verbindungen, die in kochender wäßriger Lösung nicht gespalten werden, eine hydrolytische Spaltung möglich ist, wenn sie in Kontakt mit Verbindungen, wie Mangan(II)-sulfat-tetrahydrat, Oxalsäuredihydrat, Bernsteinsäure oder Phthalsäure erhitzt werden. Bei diesen Verbindungen wird das Kristallwasser zwischen 100°—230° C abgespalten. Für diesen Vorgang wird die Bezeichnung Pyrohydrolyse vorgeschlagen. Die Pyrohydrolyse eignet sich zum Nachweis verschiedener Verbindungen. — *Arbeitsweise. Nachweis von Helicin.* Die Probe wird in einem Proberöhrchen mit einigen Zentigrammen hydratisiertem Mangansulfat oder Oxalsäuredihydrat versetzt. Auf die Mündung des Röhrchens legt man eine Scheibe Filterpapier, das mit Hydrazin getränkt ist. Das Röhrchen wird in einem Glycerinbad auf 110° C erhitzt. Das aus dem abgespaltenen Salicylaldehyd entstehende Aldazin fluoresciert unter der UV-Lampe gelbgrün. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,1 μg. — *Nachweis von Aniliden aliphatischer Carbonsäuren.* Ein Tropfen der ätherischen Testlösung wird mit einigen Zentigrammen Mangansulfat versetzt und auf 130° C erhitzt. Der Nachweis des entstehenden Anilins erfolgt mit einem Filterpapier, das mit einer gesätt. Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd getränkt ist. Es können noch 10—25 μg Anilid nachgewiesen werden. —

Nachweis von O-Acetylverbindungen. Mehrere Zentigramme Oxalsäure werden mit etwas Probe vermischt und auf 110° C erhitzt. Auf die Mündung des Teströhrchens wird ein Säure-Base-Indicatorpapier gelegt und so die entstehende Essigsäure nachgewiesen. N-Acetylverbindungen bleiben unangegriffen. — *Nachweis von aliphatisch gebundenem Halogen.* Mehrere Zentigramme Bernsteinsäure oder Phthalsäure und etwas Probe werden auf 230° C erhitzt und so Halogenwasserstoff abgespalten. Bei aromatischen Halogenverbindungen reagiert das Halogen mit Ausnahme von Bromthymolblau nicht. Zur Herstellung des Indicatorpapiers versetzt man Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung mit einem Überschuß Silbernitrat. Die entstandene Fällung wird in konz. Ammoniak gelöst und das Papier damit getränkt. Vor dem Nachweis wird das Indicatorpapier mit einer 0,1%igen Eisen(III)-chloridlösung angefeuchtet. Blaufärbung zeigt aliphatisch gebundenes Halogen an. Hydrohalogenide organischer Basen sowie Verbindungen, die Schwefelwasserstoff abspalten, stören. — *Aromatische Sulfonsäuren.* Etwas Probe wird mit einigen Zentigrammen Bernsteinsäure vermischt und auf 200° C erhitzt. Zum Nachweis von abgespaltenem Schwefeldioxyd wird ein Filterpapier verwendet, das mit Eisen(III)-hexacyanoferrat(III) getränkt ist. — *Nachweis von N-Methyl- und N-Äthylverbindungen.* Die Probe wird mit einigen Zentigrammen Bernsteinsäure auf 200° C erhitzt. Dabei entsteht der entsprechende Alkohol, der sofort zum Aldehyd oxydiert wird. Als Reagenspapier dient ein Filterpapier, das Neßler-Reagens enthält.

[1] Talanta (London) **1**, 80—87 (1958). Lab. Prod. Mineral, Rio de Janeiro (Brasilien). G. Kainz

Mikrokristallreaktionen in Schmelzen. I. M. Korenman und V. P. Kutjin[1] berichten über einige Versuche, die sie in Anlehnung an die Untersuchungen von Ph. W. West und L. Granatelli[2] über die Schmelzmethode zur mikroskopischen Identifizierung anorganischer Ionen ausgeführt haben. Korenman und Kutjin lösen die Reagentien in geschmolzenen organischen Verbindungen und erzielen damit bedeutend größere Kristalle als nach den üblichen Verfahren. Zum Gelingen der Reaktionen ist es wesentlich, Stoffe von nicht zu hohem Schmelzpunkt auszuwählen, die sich leicht unterkühlen lassen [Benzophenon (Fp. 48° C), Salol (Fp. 42° C)]. — *Zum Nachweis des Nickels* mit Dimethylglyoxim (Dmg) löst man 2 mg Dmg in 1 g geschmolzenem Benzophenon oder Salol, kühlt ab, impft mit einem Kriställchen des Lösungsmittels, läßt erstarren und zerreibt die Masse zum Pulver. Einige Körnchen dieses Pulvers setzt man zum eingedampften Rückstand eines Ni-Salzes, schmelzt durch Erhitzen und beobachtet die Kristallnadeln im Mikroskop, die bis zur Länge 1000 μ wachsen (besonders im Benzophenon). Auf dieselbe Art werden große grellrote Kristalle von Ni-α-Benzyldioximat in Benzophenon (Länge 300 μ) erhalten. — Zum Nachweis von Pb und Bi löst man 2 mg Chinolin-jodäthylat in Diphenylamin, verfährt weiter wie oben und erhält bedeutend größere Kristalle als in wäßrigen Lösungen; Benzophenon und Salol geben in diesen Fällen kleinere Kristalle.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 423—425 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lobačevskij-Univ., Gorkij. — [2] Analyt. Chemistry **24**, 870 (1952). A. v. Wilpert

Über die Wasserbestimmung durch Hydrolyse von Succinylchlorid berichten R. Belcher, J. H. Thompson und T. S. West[1]. Von vielen geprüften Reagentien zur Wasserbestimmung wie z. B. Cinnamylchlorid, p-Toluolsulfonylchlorid, Butyrylchlorid und Succinylchlorid ist das letzte am besten geeignet. Bei 60° C macht 1 Mol Wasser aus dem Reagens 2 Mole Salzsäure frei, die absorbiert wird und mit 0,05 n Boraxlösung und Methylrot/Methylenblau als Indicator maßanalytisch bestimmt wird. Die Flüchtigkeit des Reagenses bei 60° C ist sehr gering. —

Ausführung. Bei der Bestimmung von Hydratwasser wird die Probe in ein Platinschiffchen eingewogen und im Verbrennungsrohr erhitzt. Innerhalb von 10 min wird das Wasser abgetrieben. Die Apparatur (Abb. 1) wird kontinuierlich mit Sauerstoff durchgespült. An das Heizrohr *D* mit dem Heizofen *E*, in dem das

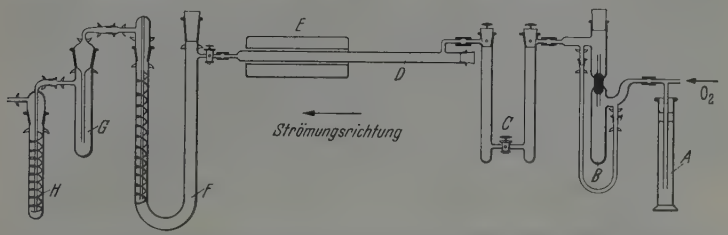

Abb. 1. Wasserbestimmungsapparat nach BELCHER u. Mitarb. *A* Manometer, *B* Strömungsmesser, *C* Waschflasche, *D* Verbrennungsrohr, *E* Heizofen (750°—800° C), *F* Reaktionsgefäß, *G* Kühlfalle, *H* Absorptionsgefäß

Wasser aus der Probe bei 750—800° C ausgetrieben wird, schließt sich das Reaktionsrohr *F* an, in dem die Umsetzung mit dem Succinylchlorid erfolgt. Das eisgekühlte Rohr *G* soll flüchtige störende Stoffe zurückhalten. Die Absorption des gebildeten Chlorwasserstoffs erfolgt im wassergefüllten Gefäß *H*. Als Beispiel für Anwendungen wird die *Wasserbestimmung in* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ beschrieben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 148—153 (1958). Univ. Birmingham (England). H. ZIMMER

Indirekte komplexometrische Titrationen von Metallen und organischen Verbindungen nach Reduktion mit flüssigen Amalgamen werden von W. G. SCRIBNER und CH. N. REILLEY[1] besprochen, wobei 4 verschiedene Methoden unterschieden werden: *1. Ersatz eines schlechten Komplexbildners durch ein leichter Komplexe bildendes Metall.* Zur Bestimmung von Pb^{2+} und Mn^{2+} wird zunächst die Summe durch ÄDTA-Titration ermittelt, dann wird mit *Zinkamalgam* reduziert, wobei eine dem Blei äquivalente Menge Zinkionen in Lösung geht. Nach Maskierung durch KCN kann dann das Mangan allein titriert werden. Als weitere Beispiele werden noch angegeben: Pb-Erdalkalien, Pb-La (Seltene Erden), Pb-Zn-Mn. — *2. Umgekehrt Austausch eines guten Komplexbildners durch einen schlechten:* Cu^{2+} und Ni^{2+} werden ebenfalls zusammen mit ÄDTA titriert, dann reduziert man das Kupfer mit *Bleiamalgam*, führt Ni^{2+} in den Cyanokomplex über und titriert dann die dem Kupfer äquivalente Menge an Blei. — Bei der Trennung Cu-Ni-Zn wird der Zinkcyanokomplex durch Formaldehyd zerstört und dann titriert. — *3. Analyse auf Grund des verschiedenen Äquivalentgewichtes* bei der Reduktion und bei der Titration. Die Summe von $Bi^{3+} + Pb^{2+}$ erhält man durch Titration mit ÄDTA, wobei jedes Ion im Molverhältnis 1:1 reagiert. Bei der Reduktion mit *Zinkamalgam* jedoch liefert 1 Bi^{3+} 1,5 Zn^{2+}, 1 Pb^{2+} dagegen nur 1 Zn^{2+}. Aus der nun folgenden ÄDTA-Titration kann dann der Gehalt an Wismut und Blei errechnet werden. Auch Bi-Pb-Cd können so getrennt werden, wenn man einen aliquoten Teil mit Bleiamalgam behandelt, wobei nur das Wismut reduziert wird. — *4. Stoffe, welche nicht direkt titriert werden können,* werden mit *Zinkamalgam* reduziert; die dabei entstehende Menge an Zinkionen wird mit ÄDTA titriert. Neben anorganischen Beispielen, wie Tl^{I}, Ag und Ag-Cu können so auch organische Verbindungen titriert werden, z. B. Maleinsäure, 2,4-Dinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrokresol, Pikrinsäure, p-Benzochinon, Benzil und Jodoform. — Bei der verwendeten *Apparatur* fließt

das Amalgam aus einem Tropftrichter zur Probelösung, die sich unter Stickstoff befindet. — Zur *Darstellung des Zinkamalgams* rührt man 50 g Zn, welches mit 0,7 n Schwefelsäure gewaschen worden ist, mit 2000 g Hg bei 70°—80° C 1—2 Std unter 100 ml 1 n Schwefelsäure, wäscht mit Wasser und läßt aus einem Scheidetrichter das flüssige Amalgam in 1 n Schwefelsäure fließen, unter der es aufbewahrt wird. Ebenso wird *Cadmiumamalgam* hergestellt und aufbewahrt. — Das *Bleiamalgam* erhält man aus 10 g Pb, welches mit konz. Schwefelsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und dann mit 500 g Hg erwärmt wird. — *Wismutamalgam* wird dargestellt durch Erwärmen von 20 g Bi mit 900 g Hg unter 1 n Salzsäure. — Als *Lösungsmittel für die meisten Titrationen* dient eine *Pufferlösung* aus 0,25 m Essigsäure und 0,25 m Natriumacetatlösung; bei der Analyse von Bi^{3+} wird 1,67 m Essigsäure (Essigsäure 1:10) mit dem p_H-Wert 2,2 verwendet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1452—1462 (1958). Univ. Chapel Hill, N.C. (USA).
G. Denk

Über Adsorptionsindicatoren und den Mechanismus ihrer Wirkungsweise berichten F. Sierra und C. Sánchez-Pedreño[1]. Sie diskutieren verschiedene Theorien zur Klärung des Reaktionsmechanismus und stellen fest, daß es sich bei den Titrationen mit Adsorptionsindicatoren stets um eine echte „Lewis-Neutralisation" handelt. — Es werden Titrationen von Cl^- und Br^- mit Ag^+ und umgekehrt mit *Eosin*, *Floxin*, *Trijodfluorescein* und *Erythrosin B* durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Tabellen wiedergegeben.

[1] Inform. Quím. analít. **12**, 91—103 (1958). Irmgard Pfitzer

Über die Verwendung von Eriochromschwarz A (4-Sulfo-5-nitro-2-hydroxy-α-naphthalin-azo-β-naphthol) als Indicator bei chelatometrischen Titrationen stellen A. A. Abd El Raheem und A. M. Amin[1] Untersuchungen an. Der Farbstoff ist mit dunkelblauer Farbe in Wasser und Äthanol löslich. Die Lösungen sind nur einige Tage beständig. Bei $p_H > 10$ schlägt er nach Violettrot um, während er in saurer Lösung zu einem braunen Produkt polymerisiert. Titrationen können daher nur bei p_H-Werten von 8—10 durchgeführt werden. Die Farbe der Metallkomplexe, für deren Bestimmung Erio A als Indicator geeignet ist, sowie die Nachweisgrenze und Grenzverdünnung sind tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle

Ion	Farbe	Nachweisgrenze μg	Verdünnung
Zn	rosa	0,01	$1:2 \cdot 10^6$
Cu	rot	0,02	$1:2 \cdot 10^6$
Pb	rot	0,003	$1:10^7$
Cd	rosarot	0,22	$1:33 \cdot 10^6$
Mn	rosarot	0,01	$1:2{,}5 \cdot 10^6$
Ni	rot	0,02	$1:2 \cdot 10^6$
Co	rot	0,083	$1:5{,}8 \cdot 10^6$

Wesentlich weniger empfindlich sind die Reaktionen mit den Erdalkalien. — *Ausführung. Zink.* Man gibt zu je 10 ml der Probelösung 1 ml Pufferlösung (13,5 g NH_4Cl + 88 ml konz. Ammoniak, auf 250 ml verdünnt) und 3 mg Indicatorpulver (0,1 g Erio A + 10 g NaCl) und titriert mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Rot nach Blau. — *Mangan.* Zur Probelösung gibt man einige Milligramme Ascorbinsäure, 1 ml Pufferlösung und 3 mg Indicatorpulver. — *Nickel und Kupfer.* Man versetzt die Probelösung mit 1 ml Pufferlösung und Indicatorpulver und titriert bei 70°—80° C. — *Blei.* Zur Probelösung gibt man einige Milligramme Weinsäure, um Bleihydroxyd in Lösung zu halten, stellt mit der Pufferlösung den geeigneten p_H-Wert ein, fügt Indicatorpulver hinzu und titriert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 327—330 (1958). Ministry Public Health Labs., Kairo (Ägypten). G. Denk

Als neuer Indicator, vor allem für die *komplexometrische Magnesiumbestimmung*, wird von I. S. Mustafin, E. A. Kaškovskaja und A. N. Ivanova[1] *Säuremonochromblau 3* [Na-Salz der 1-Acetamino-8-hydroxy-7-(1-azo-2,3,5-trichlor-6-hydroxybenzol)-naphthalin-4-sulfonsäure] vorgeschlagen. Die Bestimmung des Magnesiums erfolgt bei p_H 9,6—9,8, der Umschlag erfolgt von Hellrot nach Tiefblau. Kupfer stört die Bestimmung, da der entsprechende Cu-Komplex mit dem Indicator von ÄDTA nicht zerstört wird. Fe^{3+} und Al^{3+} stören bei Gehalten von 5—7 mg/l nicht, bei höheren Konzentrationen erschwert die braune Farbe des Eisenhydroxyds die Endpunktserkennung. Zink bildet ebenso wie Mg einen roten Komplex mit dem Indicator, der auch von ÄDTA zerstört wird. Die Empfindlichkeit der Mg-Bestimmung beträgt 0,01 μg/ml, bei Zink werden noch 0,13 μg/ml erfaßt.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1060—1061 (1958) [Russisch]. Univ. Saratov.

H. Nieswand

Die Eignung von Chloramin T als titrimetrischem Standardreagens behandeln E. Bishop und V. J. Jennings[1] in einer ausführlichen und kritischen Erörterung. Sie weisen eingangs auf eine Reihe unklarer und sich sogar widersprechender Angaben in der Literatur hin. Zur Klärung der offenen Fragen werden mehrere Punkte sehr eingehend diskutiert und eigene experimentelle Ergebnisse angeführt. Chloramin T (Natriumsalz des p-Toluolsulfon-N-chloramins, $CH_3C_6H_4SO_2NClNa$) kann häufig direkt an die Stelle von Hypochlorit treten, ebenso von Bromat-Bromid, Jodat-Jodmonochlorid oder Jod-Jodid. Das gilt jedoch nicht allgemein; z. B. kann Bromat bei der Bestimmung von *Hydrazin, Hydroxylamin, Antimon(III)* oder *Thallium(I)* nicht ersetzt werden. In Wasser hydrolysiert Chloramin T gewöhnlich in p-Toluolsulfonamid und Natriumhypochlorit. Daneben treten weitere Reaktionen auf, für die die Gleichgewichtskonstanten angegeben werden. Überschlagsrechnungen zeigen, daß in stark saurem Medium die freie Säure R-NHCl ($R = CH_3C_6H_4SO_2$) und das Dichloramin R-NCl_2 überwiegen, während mit steigendem p_H-Wert das Säureanion R-NCl^- zunimmt und selbst in schwach alkalischer Lösung gegenüber Hypochlorit vorherrscht. Die HOCl-Konzentration bleibt dabei im ganzen Bereich konstant. Chloramin T zeigt in Abwesenheit von Halogeniden auch in starker Säure nur schwache Oxydationswirkung; es reagiert in Gegenwart von Chlorid bei p_H-Werten oberhalb 1 überhaupt nicht, bei Vorhandensein von Bromid jedoch bis p_H 5 und von Jodid bis p_H 9. Es scheint daher in seiner Wirkung im wesentlichen auf die Oxydation von Halogeniden beschränkt zu sein, stark saure Lösungen ausgenommen. Man kann also das Chloramin T-trihydrat (ebenso das homologe Chloramin B) als bequem zu handhabenden Ersatz in fester, wägbarer Form für Hypochlorite, unterchlorige Säure und NH_2Cl ansehen. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man ein Produkt hoher Reinheit. Der höchsterreichbare Reinheitsgrad ist allerdings nur 99,5%. Trocknen des Trihydrats führt zu uneinheitlichem Material. Chloramin T ist im direkten Tageslicht instabil, doch schützt braunes Glas sowohl die feste Substanz als auch Lösungen hinreichend. Die Stabilität ist hier über Monate hinweg genügend groß und erfüllt somit die Anforderungen, die an ein Standardreagens gestellt werden. Die Standardisierung erfolgt entweder gegen Arsen(III) in saurer Lösung (2 m HCl, 0,1 m Bromid) mit Rosanilinhydrochlorid als Indicator (Blaßgelb nach Leuchtendpurpur), gegen Arsen(III) in neutraler, hydrogencarbonatgepufferter Lösung (0,5 m) in Gegenwart kleiner Mengen Kaliumjodid (0,005 m) und Stärke als Indicator oder gegen Kaliumjodat über Natriumthiosulfat. Ein Vergleich der genannten Titerstellungen untereinander und auch mit potentiometrischer Indikation, die unter sorgfältiger

Eliminierung aller bekannten Fehlerquellen durchgeführt sind, zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung. — 36 Literaturzitate.

[1] Talanta (London) **1**, 197—212 (1958). Univ. Exeter, Devon (England).
E. Bankmann

Die Oxydation von Oxalatotitankomplexen durch Kaliumpermanganat untersuchen A. A. Grinberg und L. V. Šicheeva[1] mit Hilfe potentiometrischer Titrationen. In allen Komplexverbindungen, deren Oxalatgruppen in unmittelbarer Nähe des oxydablen Zentralatoms liegen, findet primär die Oxydation des Zentralatoms statt, ohne daß die Liganden angegriffen werden (U^{III}, Ti^{II}, Fe^{II}). Bildet sich die Komplexhülle des oxydierten Zentralatoms sehr langsam, so kann gleichzeitig auch eine teilweise Oxydation der Oxalationen stattfinden. Werden die Oxalatgruppen oxydiert, so werden beide Liganden des Komplexes gleichzeitig angegriffen. Lediglich bei Platinoxalatkomplexen läßt sich eine stufenweise Oxydation der Liganden feststellen.

[1] Ž. neorg. Chim. **3**, 2491—2495 (1958) [Russisch]. H. Wunderlich

Eine Anordnung, die in Verbindung mit dem Fraktionssammler „Technicon" das Sammeln von Fraktionen konstanten Volumens gestattet, beschreiben J. Moretti und M. Herman[1]. Das elektronische Schaltbild und die Dimensionen der Einzelteile werden mitgeteilt.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **40**, 1375—1377 (1958). Fac. Méd. Paris (Frankreich).
D. Jentzsch

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Über den Kohlenstoffgehalt von Staubpartikeln in der Luft* berichten M. Katz, H. P. Sanderson und M. B. Ferguson[1]. Eingehende Untersuchungen über den Zusammenhang von photometrischer Absorption und Kohlenstoffgehalt der Staubteilchen bei den verschiedensten meteorologischen Bedingungen ergeben eine mathematische definierte Abhängigkeit beider Größen. — *Ausführung der Kohlenstoffbestimmung.* Die zu untersuchende Luft wird 24 Std durch einen Gooch-Filtertiegel gesaugt, der mit Asbest beschickt ist. Der Asbest wird vorher mit einer 0,5%igen Lösung von Kaliumdichromat in 50%iger Schwefelsäure 24 Std auf 90—100° C erwärmt und nachdem er mit Wasser säurefrei gewaschen worden ist, wird er in den Tiegel eingebracht. Nach dem Durchsaugen der Luftprobe wird zum Asbest 1,00 ml Silberdichromatreagenslösung (siehe unten) und 2 ml 50%ige Schwefelsäure zugesetzt. Das Gemisch wird 45—50 min auf 122—125° C erwärmt. Wenn die Oxydation noch nicht vollständig ist, wird noch einmal eine genau abgemessene Menge Silberdichromatreagens zugesetzt. Nach dem Abkühlen werden 4,0 ml Wasser zugesetzt und der Chromatüberschuß wird mit 0,5 n Eisen(II)-sulfatlösung unter Verwendung von 0,01—0,02 ml Phenanthrolinlösung (0,025 m) zurücktitriert. 1 ml 1 n Dichromatlösung entspricht 3 mg Kohlenstoff. — *Darstellung des Chromatreagenses.* 2,5 g Silbernitrat werden in 15 ml Wasser gelöst und mit 25 ml 10%iger Kaliumdichromatlösung versetzt. Der Niederschlag wird zentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Das Silberdichromat wird in 250 ml konz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf ihren Titer gegen 0,15 n Eisen(II)-sulfatlösung geprüft.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1172—1180 (1958). Occupat. Health. Div. Ottawa und Inst. Joint Commission Windsor, Ont. (Canada). H. Zimmer

Über die Bestimmung geringer Mengen Tetrachlorkohlenstoffdampf in der Luft mit Hilfe der Alkali-Pyridinreaktion nach Fujiwara berichten T. E. Burke und H. K. Southern[1]. Diese Reaktion, die nicht spezifisch ist für einen bestimmten Chlorkohlenwasserstoff, wird entgegen der Angabe von L. Jenšovsky[2] auch von reinstem, chloroformfreiem Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Durch Anwendung einer kleinen Menge wäßriger Natronlauge wird erreicht, daß das Reaktionsgemisch nur in einer Phase vorliegt. Dadurch wird die Durchführung der Bestimmung vereinfacht und die Reproduzierbarkeit der Werte verbessert. Unter den von den Verff. ausgearbeiteten Versuchsbedingungen ist die Reaktion bei *Trichloräthylen*, *Tetrachloräthan* und *Tetrachlorkohlenstoff* von etwa gleicher Empfindlichkeit, während bei der Bestimmung von *Chloroform* die Reaktionsempfindlichkeit etwa 3mal größer ist. Bei Anwendung der gleichen Menge Natriumhydroxyd in verdünnterer Form und bei kürzerer Erhitzungsdauer ist die Empfindlichkeit der Farbreaktion gegenüber Chloroform, Trichloräthylen und Tetrachloräthan größer als bei Tetrachlorkohlenstoff, der unter diesen Bedingungen kaum reagiert. — *Ausführung.* Zu 10 ml wasserfreiem Pyridin p. a. mit einem Tetrachlorkohlenstoffgehalt von etwa 0,1 –1,0 mg gibt man aus einer Bürette genau 0,4 ml 0,1 n Natronlauge, mischt gut durch, verschließt das Reaktionsgefäß (Reagensglas 150×20 mm) lose mit einem Korkstopfen und erhitzt die Mischung 15 min in einem siedenden Wasserbad. Danach fügt man 5 ml dest. Wasser hinzu, kühlt unter fließendem Wasser auf Zimmertemperatur ab und mißt die Absorption unter Verwendung eines Grünfilters (z. B. Ilford Nr. 604); Der Tetrachlorkohlenstoffgehalt wird nach einer Eichkurve ermittelt.

[1] Analyst **83**, 316 (1958). Imp. Chem. Ind. Ltd., Res. Dep., Widnes, Lancs. (England). — [2] Collect. czechoslov. chem. Commun. **20**, 504 (1955); vgl. diese Z. **152**, 305 (1956). B. Schühlein

Chromoxyd als Katalysator für die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in der Luft empfehlen V. P. Vendt und T. A. Lebedeva[1]. Die Bestimmung beruht auf der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe am Kontakt und Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Abgase. Die gewöhnlich verwendeten Katalysatoren Platin oder Kupferoxyd erfordern zur vollständigen Verbrennung der Kohlenwasserstoffe eine Temperatur von 800—850° C. Bei dem neu vorgeschlagenen Cr_2O_3-Katalysator genügen dagegen zur Verbrennung von Pentan, Hexan, Octan, Amylen, Butan, Toluol, Propan, Benzol, Äthan, Äthylen Temperaturen von 400—550° C, in CH_4-haltigen Gasen sind allerdings um 100—150° C höhere Temperaturen notwendig. — *Arbeitsweise. Herstellung des Katalysators:* 2—4 mm große Bimssteinstücke werden mit konz. Salzsäure ausgekocht, mit dest. Wasser chloridfrei gewaschen, im Muffelofen bei 700—800° C 3—4 Std geglüht und dann erkalten gelassen. Sie werden 15—20 min in einer gesätt. Ammoniumdichromatlösung belassen, dann läßt man sie über einem Glasfilter abtropfen und erhitzt die feuchten Stücke in einem Muffelofen zunächst auf 400° C und nach Beendigung der Zersetzungsreaktion (1—2 min) auf 800° C (3—4 Std). Den fertigen Kontakt bewahrt man trocken in einer Schliffflasche auf. Zur Verbrennung nimmt man ein Porzellanrohr von 60—70 cm Länge und 7—8 mm Durchmesser und füllt den mittleren Teil (etwa $^3/_4$ der Länge) mit dem Katalysator. Dann erhitzt man im trockenen Luftstrom mit einem Röhrenofen auf 700—800° C, bestimmt wie üblich den Blindwert und führt dann die Bestimmungen aus. Die Innentemperatur soll 700—800° C betragen. Mit einer Katalysatorfüllung kann man bis zu 200 Bestimmungen durchführen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 818—819 (1958) [Russisch]. Inst. Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten, Kiev. K. Hertzog

Für die Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Luft benutzen E. Sawicki, T. W. Stanley und T. R. Hauser[1] folgendes *Verfahren:* Man filtriert 1000 m³ Luft durch Glaswolle, extrahiert den Rückstand im Soxhlet 8 Std mit Benzol, dampft das Lösungsmittel bei 60° C zur Trockne ein und nimmt mit 10 ml Chloroform auf. 1 ml dieser Lösung gibt man in einen 10 ml-Meßkolben und fügt 1 ml Reagenslösung hinzu (5% Piperonal und 6,8% Phosphorpentachlorid in Chloroform, 3 Std haltbar). Nach guter Durchmischung wird mit Trifluoressigsäure bis zur Marke aufgefüllt und nach 5 min das Absorptionsspektrum von 400—800 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe gemessen. Verff. bezeichnen diese Absorptionskurve als den „aromatischen Fingerabdruck" der Probe. Für jede Wellenlänge kann ein K-Wert als spezifischer Absorptionskoeffizient für 1000 m³ Luft in 100 ml Lösung nach der Gleichung $K = (100\ E/M)$. (W_t/W_a) (E= Extinktion in 1 cm, W_t Gesamtgewicht der mit Benzol extrahierbaren Fraktion, W_a Menge der analysierten Probe in Milligrammen, M = Luftmenge in m³) definiert werden. — Für einen *qualitativen Nachweis* nimmt man einen Tropfen Reagenslösung, einen Tropfen des Chloroformauszuges und 10 Tr. Trifluoressigsäure. Eine Rot-, Violett-, Purpur-, Blau- oder Grünfärbung zeigt die Anwesenheit von substituierten Benzolderivaten oder höheren Aromaten an. — Untersucht wurden folgende Verbindungen (in Klammern Farbe und Absorptionsmaximum [mμ]): *Indol* (rot, 502); *Phenol* (rot, 524); *Phenyläther* (rot, 537); *β-Fluoroäthylcarbanilat* (rot, 545); *Dibenzofuran* (violett, 546); *Methylphenylsulfid* (purpur, 575); *2-Acetoxyfluoren* (purpur, 588); *9-Äthylcarbazol* (blau, 582); *2-Fluorofluoren* (purpur, 588); *Dibenzothiophen* (purpur, 588); *Phenylselenid* (blaugrün, 612); *1-Anilinonaphthalin* (blau, 630); *2-Äthoxyfluoren* (blaugrün, 360); *2-Methylthionaphthalin* (blau, 662); *2-Benzylthiofluoren* (grün, 680); *Benzopyren* (grün, 705); *9-Methylanthracen* (rot, 737); *Benzoperylen* (rot, 760).

[1] Chemist-Analyst **47**, 69, 77 (1958). U.S. Dept. Health, Educat., Welfare, Cincinnati, Ohio (USA). H. Specker

Zur Bestimmung von Benzaldehyd in der Luft beschreibt E. Š. Gronsberg[1] eine Methode, die auf der Farbreaktion von Benzaldehyd mit α-Naphthol in konz. Schwefelsäure beruht. — *Arbeitsweise.* Die Luft läßt man mit einer Geschwindigkeit von 30 l/Std durch zwei kleine Absorptionsgefäße strömen, die 3—4 ml konz. Schwefelsäure enthalten. In Colorimetriergefäße kommen 2 ml dieser Lösung und je 2 ml Standardlösungen von Benzaldehyd in konz. Schwefelsäure mit folgenden Gehalten 0; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; und 0,08 mg. Dann gibt man zu allen Lösungen je 0,5 ml 2%ige alkoholische α-Naphthollösung und schüttelt gut um. Die Intensität der erhaltenen orangeroten Färbung nimmt im Verlaufe einer Stunde zu. Bei gleichzeitiger Herstellung der Probe und der Standardlösungen kann aber schon in 20—30 min colorimetriert werden. Die Blindprobe ist gelb gefärbt. Es werden noch 0,0025 mg Benzaldehyd erfaßt. Die gleichzeitige Anwesenheit von größeren Mengen (bis zum 100fachen) Benzylchlorid stört die Bestimmung kaum.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 421 (1958) [Russisch]. Forsch. Inst. f. Arbeitshygiene und Berufskrankheiten, Gorki. K. Hertzog

Zur Bestimmung von Phthalsäureanhydrid in der Luft mit Betriebspolarogrammen leitet man die zu analysierende Luft nach I. B. Kogan[1] mit einer Geschwindigkeit von 5—10 ml/min durch ein Papierfilter und löst das Phthalsäureanhydrid dann mit heißem Wasser vom Filter. Die Bestimmung erfolgt polarographisch in 0,1 n salzsaurer Lösung. Das Halbstufenpotential ist —1,26 V in 0,01 n Salzsäure. Die Apparatur nach Levek wird verwendet, jedoch werden an Stelle der beiden Capillaren als Shunts 2 Kondensatoren eingeschaltet. Der eine, parallel zum Galvanometer, hat eine Kapazität von 3000 μF (40—50 V), der andere von 2100 μF (6 V).

Es wird eine Quecksilbertropfelektrode, 1 Tr. in 2 sec, verwendet, Anode ist das Bodenquecksilber. Man entlüftet mit Wasserstoff und nimmt das Polarogramm dann wie üblich auf. Die Stufenhöhen sind der Konzentration des Phthalsäureanhydrids proportional. Die Auswertung der Messungen erfolgt an Hand der Eichgeraden. In 0,1 n Salzsäure kann auch Maleinsäureanhydrid einzeln, sowie im Gemisch mit Phthalsäureanhydrid bestimmt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 420—421 (1958). [Russisch]. Ukrain. Inst. f. Arbeitshygiene und Berufskrankheiten. K. Hertzog

M. A. Trocenko und V. P. Vendt[1] bestimmen *kleine Mengen an phosphororganischen Insecticiden in der Luft*, indem sie die Stoffe (Thiophosphorsäureester, „Mercaptophos") mit Permanganat in stark saurer Lösung mineralisieren und die erhaltene Phosphorsäure colorimetrisch als Molybdatkomplex bestimmen. Bei visueller Colorimetrie werden noch 4–5 μg Insecticid, bei Verwendung eines Photocolorimeters noch 1 μg in 5 ml erfaßt. Bei Einwaagen von 6—162 μg Probe betragen die Bestimmungsfehler einige Prozente. — *Analysengang.* Man läßt die zu untersuchende Luft mit einer Geschwindigkeit von 4 l/min durch kleine U-Rohre mit Watte und mit 1,5—2 g stückigem, hochporösem Silicagel strömen. Das Silicagel ist vorher 3 Std lang mit 1:1 verd. Salpetersäure erwärmt, mit Wasser gewaschen und bei 300—400° C erhitzt worden. Das adsorbierte Insecticid wird mit 5—7 ml Äther aus der Röhre herausgelöst. Nach dem Verdampfen des Äthers auf dem Wasserbad bei 40° C gibt man zum trocknen Rückstand 2,5 ml konz. Salpetersäure und 0,1 ml schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung (0,5 g feingepulvertes $KMnO_4$ in 10 ml konz. Schwefelsäure gelöst) und erhitzt vorsichtig im Paraffinbad, dessen Temperatur man langsam auf 175—180° C bringt. Nach dem vollständigen Vertreiben der Stickoxyde gibt man 7 ml dest. Wasser dazu, führt die Lösung in ein 10 ml-Meßglas über, versetzt mit 1 ml 0,02 m Ammoniummolybdatlösung in 10 n H_2SO_4, schüttelt um und stellt das Meßglas 10 min in siedendes Wasser. Nach der Abkühlung gibt man 1,6 ml 0,01 m Hydrazinsulfatlösung dazu, füllt mit Wasser auf 10 ml auf, stellt wieder 15 min in siedendes Wasser und mißt dann im Photocolorimeter. Die Eichkurve wird mit KH_2PO_4-Standardlösung (1 μg P/ml) unter den gleichen Bedingungen gewonnen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 820—821 (1958) [Russisch]. Inst. Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten, Kiev. K. Hertzog

Eine Apparatur zur kontinuierlichen amperometrischen Bestimmung von Ozon in Stickstoff oder Sauerstoff beschreibt E. V. Kasatkin[1]. Bei einer an der rotierenden Platinelektrode (2000 U/min) angelegten Spannung von +1,0 V (gegen Normalwasserstoffelektrode) wird das zu untersuchende Gas durch 5 ml 1 n Schwefelsäure geleitet, in denen sich die rotierende Elektrode befindet. Als Vergleichselektrode dient eine Bleiperoxydelektrode in 1 n Schwefelsäure. Im Bereich von 0—26% Ozon ist die Stromstärke bei einem Fehler von 2—3% proportional der Ozonkonzentration. Zur laufenden Registrierung kann an die Meßvorrichtung ein Schreiber angeschlossen werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 407—409 (1958) [Russisch]. Phys.-chem. Karpov Forsch.-Inst. (UdSSR). H. Wunderlich

Zur chromatographischen Analyse von Gasgemischen, bestehend aus C_1-C_4-Kohlenwasserstoffen sowie Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoffmonoxyd, Kohlendioxyd und Sauerstoff verwenden V. A. Sokolov und L. P. Kuzmina[1] ein Gerät mit einer dreistufigen heizbaren Trennsäule, deren einzelne Stufen mit verschiedenen Adsorbentien gefüllt sind und zwar mit Aktivkohle für H_2, CO + (N_2 + O_2), CH_4; mit Silicagel für C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_8, C_3H_6; mit Serpentin oder Natrolith für

C_4H_{10}, C_4H_8, C_4H_6. Als Trägergas dient entweder Kohlendioxyd, wenn die Bestimmung der eluierten Gasbestandteile volumetrisch erfolgt, oder Stickstoff bei Bestimmung auf Grund der Wärmeleitfähigkeit. Vor Eintritt in die Trennsäulen wird das zu analysierende Gas durch 40%ige Kalilauge bzw. alkalische Pyrogallollösung von CO_2 und O_2 befreit. Die mit dem Gerät erhaltenen Analysenwerte zeigen einen Fehler von 1—3%. Bei einem Substanzverbrauch von 2—8 ml beträgt die Analysendauer 5—60 min.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1034—1037 (1957) [Russisch]. Erdöl-Inst. Akad. Wiss. (UdSSR). H. Wunderlich

Wasser, Abwasser. *Zur langzeitigen polarographischen Registrierung des Sauerstoffgehalts in Wässern* verwenden R. Briggs, G. V. Dyke und G. Knowles[1] eine Quecksilbertropfelektrode von 0,8 mm lichter Weite, die um etwa 45° aufwärts geneigt und deren Quecksilberfluß durch eine 0,2 mm weite Capillare begrenzt ist. Sie wird gegen eine durch Sinterglas Nr. 4 getrennte Zinkelektrode in Salzsäure-Acetat-Pufferlösung (p_H 5,5) geschaltet. Registriert wird der Diffusionsstrom bei −0,5 V gegen diese Zinkelektrode, deren Größe im übrigen dem relativ hohen Stromfluß von 40 μA für mit Luft gesätt. Wasser bei 20° C angepaßt sein muß. Cyanid und Sulfid stören die Analyse bei diesem Potential nicht. Die Geschwindigkeit des die Zelle (Abb. 1) durchströmenden Wassers darf eine kritische obere Geschwindigkeit von 40 ml/min nicht übersteigen, wenn der Analysenfehler unter 0,5% liegen soll. Da ein Abnehmen der Elektrode auch über Monate hinaus nicht erforderlich ist, wenn nicht metallische Abscheidungen erfolgen (Wechsel des Quecksilbers!), kann mit Eichkurven gearbeitet werden. Auch eine Temperaturkompensation mittels Thermistoren ist ausführlich beschrieben. Ebenso ist die Anordnung zur völlig automatischen Registrierung angegeben, mit der Gehalte von 0—15,0 ppm (Gewichtsangabe) bestimmt werden. Die Standardabweichung der Werte liegt bei 0,06 ppm. Die gleiche Anordnung ist auch zur Analyse kleiner Wassermengen von nur 1 ml geeignet.

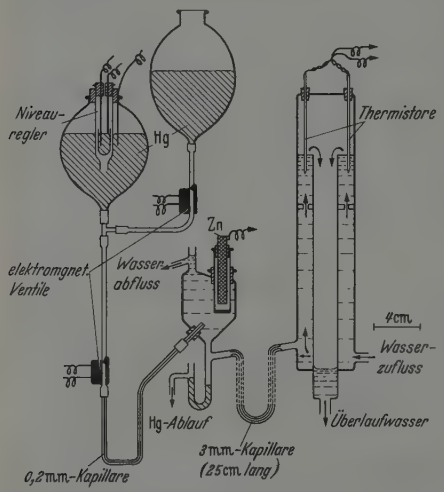

Abb. 1. Anordnung zur laufenden Sauerstoffanalyse in Wässern nach Briggs und Mitarb.

[1] Analyst **83**, 304—311 (1958). Water Pollution Res. Lab., Stevenage, Herts., (England). K. Cruse

Die Bestimmung des Sauerstoffverbrauches in petrochemischen Abwässern nach der Dichromatmethode von Moore u. Mitarb.[1] wird durch die Anwesenheit von Chloriden gestört. Nach Untersuchungen von F. W. Bertram, O. T. Carlisle,

J. E. Murray, G. W. Warren und C. H. Connell[2] kann diese Störung durch folgende *Arbeitsweise* umgangen werden: Man bestimmt zunächst durch eine Mohrsche Titration auf argentometrischem Wege das in der Probe vorhandene Chlorid. In einem anderen aliquoten Teil der Probe wird das Chlorid in 50 ml Lösung durch Kochen am Rückfluß mit 25 ml 0,25 n Kaliumdichromatlösung nach Zusatz von 75 ml konz. Schwefelsäure zu Chlor oxydiert und dabei durch Diffusion aus dem Kühler entfernt. Nach 1 Std wird 1 g Silbersulfat als Katalysator[1] zugesetzt und in einer weiteren Stunde werden alle organischen Verbindungen oxydiert. Man titriert anschließend das überschüssige Dichromat mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung zurück[1]. Aus der ermittelten Chloridmenge und dem Verbrauch an Dichromatlösung (unter Berücksichtigung des Chloridgehaltes!) läßt sich der Sauerstoffverbrauch des Wassers errechnen.

[1] Moore, W. A., F. J. Ludzack u. C. C. Ruchhoft: Analyt. Chemistry **23**, 1297 (1951); vgl. diese Z. **141**, 287 (1954). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 1482—1485 (1958). Union Carb. Chem. Co., Texas City und Univ., Galveston, Texas (USA).

Klaus Brodersen

Zur Bestimmung der künstlichen Radioaktivität von Gewässern empfiehlt A. A. Bylinkina[1] die Einführung von Kaliumsulfat als Standardsubstanz für die Absolutmessung der β-Strahlung. Bei der Bestimmung der radioaktiven Verschmutzung der Gewässer muß die natürliche β-Strahlung (etwa $6{,}5 \cdot 10^{-12}$ bis $2 \cdot 10^{-15}$ C/l) berücksichtigt werden. Die Messungen der Radioaktivität der Wasserproben wird nach vorsichtigem Eindampfen eines entsprechenden Volumens am Eindampfrückstand durchgeführt, wobei eine Korrektur für die Eigenauslöschung vorgenommen werden muß.

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 4, 41—45 (1958) [Russisch]. Hygiene-Inst. Akad.-Med.-Wiss. Moskau (UdSSR).

H. Wunderlich

Eine Spurenbestimmung von Eisen in metallischem Kupfer beschreiben H. Diehl und E. B. Buchanan jr.[1]. Grundlage des Verfahrens ist die Extraktion des violetten Dicyano-bis-(1,10-phenanthrolin)-eisen(II)- oder des Dicyano-bis-(4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin)-eisen(II)-Komplexes mit Chloroform. — *Arbeitsvorschrift.* Man löst 1 g der Probe in bekannter Weise mit Salzsäure und Wasserstoffperoxyd, dampft fast bis zur Trockne ein, nimmt mit 25 ml Wasser auf und überführt in einen 125 ml-Schütteltrichter. Nach Zugabe von 10 ml 50%igem Hydroxylammoniumchlorid wird mit Ammoniak neutralisiert, 10 ml 50%ige Natriumacetatlösung und 10 ml 50%ige Ammoniumthiocyanatlösung werden hinzugegeben. Nun fügt man 1 ml 0,1%ige äthanolische 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolinlösung (Bathophenanthrolinlösung) und 2 g Kaliumcyanid hinzu und schüttelt mit 15 ml Chloroform aus. Man gibt den Extrakt in einen 25 ml-Meßkolben, füllt mit Chloroform zur Marke auf und schüttelt die Lösung unter Zugabe von einigen Kristallen Kaliumcyanid kräftig durch. Die Extinktion wird innerhalb von 2 Std bei 600 mμ gemessen. Die Eichkurve wird unter Zugabe von 10 ml Kupferlösung (entsprechend 1 g Cu) wie oben aufgestellt. Das Verfahren ist anwendbar von 1—10 ppm Eisen in Kupfer. Alle Reagentien müssen vorher sorgfältig von Eisen gereinigt werden.

[1] Talanta (London) **1**, 76—79 (1958). State Coll. Ames, Iowa (USA).

H. Specker

Zur photocolorimetrischen Siliciumbestimmung in Kupferlegierungen muß das gesamte Silicium in die niedrig kondensierte α-Form der Kieselsäure übergeführt werden, da nur diese Kieselsäureform als Molybdatkomplex erfaßt wird. Nach

Versuchen von E. I. Nikitina[1] soll die Legierung bei Raumtemperatur in Salpetersäure gelöst werden, denn bei Siedetemperatur entsteht die hochkondensierte γ-Kieselsäure, die mit Molybdat nicht reagiert. Sn, Pb, Fe und Al stören die Si-Bestimmung nicht, wenn nicht mehr als 1 mg Si in 100 ml Lösung zugegen ist. Nickel und Manganionen beschleunigen die Polykondensation der Kieselsäure außerordentlich, katalysieren aber auch die Depolymerisation in salpetersaurer Lösung. Der Depolymerisationsprozeß kann durch Zugabe von Ammoniumpersulfat bei Siedetemperatur beschleunigt werden. Bei Si-Gehalten von 0,1—1% wird direkt die gelbe Farbe des Komplexes colorimetriert, bei niedrigeren (bis 0,002%) wird mit Thioharnstoff reduziert und die blaue Farbe colorimetrisch bestimmt. Thioharnstoff bindet gleichzeitig Cu, Sn und Fe komplex. — *Ausführung. Mn- und Ni-haltige Kupferlegierungen.* Man löst 0,1 g der Legierung in einem Gemisch aus 15 ml 25%iger Ammoniumpersulfatlösung und 3 ml Salpetersäure (D 1,4) zuerst in der Kälte und dann erhitzt man 5—10 min auf 100° C. Nach 30 min versetzt man die abgekühlte Lösung mit 25 ml Wasser und 25 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung, nach weiteren 10 min mit 20 ml 1:5 verd. Schwefelsäure, füllt mit Wasser auf und colorimetriert mit Blaufilter. Den Si-Gehalt ermittelt man mit entsprechend hergestellten Standardlösungen, denen man die 0,1 g Cu entsprechende Menge $CuSO_4$ zugesetzt hat. Bei der Bestimmung von Kieselsäuregehalten von 0,1—1% ergibt sich eine Genauigkeit von $\pm$ 0,02%. — *Messing und reines Kupfer.* 1 g des Metalls löst man bei Zimmertemperatur in 10 ml Salpetersäure (1,4). Bei unvollständiger Lösung kann man 5 min, aber nicht über 80° C erhitzen. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung verdünnt man mit 20 ml Wasser, versetzt mit 10 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung und nach 10 min mit 20 ml 1:5 verd. Schwefelsäure und 20 ml 15%iger Thioharnstofflösung. Man mischt gut durch, füllt nach weiteren 10 min mit Wasser auf 100 ml auf und colorimetriert in einem Photocolorimeter mit Rotfilter. Die Standardlösungen werden entsprechend hergestellt. — *Zinnphosphorbronze* löst man in einem Gemisch von Salpeter- und Salzsäure (3:1) und verfährt im übrigen wie oben weiter. Beim Zugeben der Ammoniummolybdatlösung fällt weißes Zinnmolybdat aus, das aber nicht weiter stört, da es bei der Zugabe der Schwefelsäure wieder in Lösung geht. Da der Zinn-Thioharnstoffkomplex nicht sehr beständig ist, wird empfohlen, den Meßkolben nicht mit Wasser, sondern mit Thioharnstofflösung aufzufüllen und sofort zu colorimetrieren. Es werden so 0,002—0,1% Kieselsäure mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,001% bestimmt, ohne Kupfer, Zinn und andere Legierungsbestandteile abzutrennen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 398—402 (1958) [Russisch].

K. Hertzog

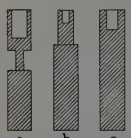

Abb. 1. Elektroden nach Poljakov, Rusanov und Bloch zur Bestimmung a von B, Cr und Sn; b W, Mo und Zn; c Al, Mn, Mg, Fe, Si, Pb, Cu und Ni

Die Spektralanalyse von Beryllium führen P. M. Poljakov, A. K. Rusanov und I. M. Bloch[1] nach Oxydation der Probe durch und bestimmen dann unter Verwendung spezieller Elektroden (siehe Abb. 1) B, Ni, Cu, Pb, Sn, W, Mo, Zn, Ba, Na, K, Li, Al, Fe, Si, Mg, Mn, Cr und Ca. Zur Bestimmung von Al, Fe, Si, Mg, Mn, Cu, Ni und Pb (Elektrode c) wird die Probe mit der gleichen Gewichtsmenge eines Puffergemisches versetzt (25 Teile Bariumoxyd, 73 Teile Graphitpulver, 2 Teile Zinndioxyd). Zur Bestimmung von W, Mo und Zn wird 1% Galliumoxyd zugesetzt. Lithium wird nach Zugabe von 20%, Kalium nach Zugabe von 5% Natriumcarbonat bestimmt. Die Auswertung erfolgt anhand von Eichkurven.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1320—1323 (1957) [Russisch]. H. Wunderlich

Zur polarographischen Bestimmung von Indium in Zinklegierungen beschreiben G. F. Reynolds und H. I. Shalgosky[1] in Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten[2] eine vierte Methode, welche auch für *Mazaklegierungen* (etwa 4% Al, bis zu 50 ppm Pb) anwendbar ist. Durch eine zweimalige Umfällung des Indiums als Hydroxyd bei p_H 4,95, wobei das vorhandene Aluminium als Spurenfänger dient, wird das gesamte Cadmium sowie die Hauptmenge Kupfer, welche die polarographische Indiumbestimmung stören, abgetrennt. Die hierbei auftretenden Indiumverluste von 15% werden durch ein geeignetes Kompensationsverfahren berücksichtigt, so daß Gehalte von 0,5—20 ppm Indium in guter Übereinstimmung mit spektralanalytischen Methoden bestimmt werden künnen. — *Arbeitsweise.* Man wägt 2 mal 10 g Mazaklegierung in 2 Bechergläser (A und B) ein, gibt zu B 1 ml Indiumstandardlösung (0,0121 g reines Indiumoxyd bzw. 0,010 g reines Indiummetall werden in 5 ml 10 n Salzsäure gelöst und auf 250 ml mit Wasser aufgefüllt) und behandelt beide Proben in gleicher Weise weiter. Man versetzt mit 45 ml 10 n Salzsäure, erwärmt bis zum Nachlassen des Schäumens und filtriert nach 15 min in ein Becherglas. Nach Auswaschen des Rückstandes dampft man das Filtrat bis auf 20 ml ein, verdünnt mit Wasser zu 50 ml und stellt elektrometrisch mit 2 n Natronlauge auf p_H $4{,}95 \pm 0{,}1$ ein. Die Lösung wird 10 min gerührt und dann in zwei 50 ml-Zentrifugengläser verteilt. Nach 5 min Zentrifugieren wird die überstehende Flüssigkeit verworfen, der Rückstand in jedem Glas 5 min mit je 10 ml Wasser und 2 ml gesätt. Kaliumchloridlösung verrührt, erneut 5 min zentrifugiert und abgegossen. Die beiden Niederschläge werden unter Rühren mit insgesamt 15 ml 10 n Salzsäure (nacheinander zum Lösen verwenden!) gelöst und die vereinigte Lösung auf 5 ml eingedampft. Man versetzt mit 45 ml 10 n Salzsäure, filtriert und wiederholt die Umfällung bei p_H 4,95 sowie die oben beschriebene Arbeitsweise. Nach Eindampfen auf 5 ml überführt man in einen 10 ml-Meßkolben, versetzt mit 0,5 ml 20%iger Hydroxylammoniumchloridlösung und füllt mit Wasser zur Marke auf. Man erwärmt im Wasserbad 10 min auf 60° C, kühlt und polarographiert nach 10 min Entlüften mit Stickstoff im Spannungsbereich $-0{,}45$ bis $-0{,}75$ V gegen die Quecksilberbodenanode. Die Indiumstufe erscheint beim Halbwellenpotential $-0{,}605$ V. Der Indiumgehalt der Probe wird aus der Differenz der vermessenen Stufenhöhen von B und A errechnet.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 190—194 (1958). Ministry of Supply, Woolwich (England). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 345, 607, 612 (1958); vgl. diese Z. **165**, 295 (1959); **167**, 381 (1959). H. Garschagen

Über die Analyse ternärer Legierungen von Plutonium, Molybdän und Uran berichten G. Phillips, J. Woodhead und E. N. Jenkins[1]. Die Bestimmung von Molybdän als Thiocyanatkomplex wird durch Uran und Plutonium nicht gestört, während Uran sowie Plutonium neben den anderen Legierungspartnern nicht fehlerfrei zu bestimmen sind. Dieses gelingt nur, wenn man Molybdän als α-Benzoinoxim mit Chloroform abtrennt und Plutonium vom Uran mittels eines Ionenaustauschers isoliert. — *Ausführung.* Die zu prüfende Legierung, die mindestens 150 mg Pu, 50 mg U und 10 mg Mo enthalten soll, wird in 20 ml 6 n Salzsäure gelöst, mit 20 ml konz. Salpetersäure versetzt und etwa 1 Std erwärmt. Nach Zusatz von 7 ml konz. Perchlorsäure wird die Lösung nochmals 1 Std erwärmt. Sollte sich nicht alles gelöst haben, so wird nach Zugabe von 0,1 ml konz. Flußsäure eine weitere Stunde erwärmt und schließlich kräftig bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen erhitzt und auf 30 ml verdünnt. Beim Vorhandensein ungelösten Materials wird filtriert. Die Lösung wird auf 50 ml aufgefüllt. — *Molybdänbestimmung.* 5,00 ml Lösung werden mit 10 ml konz. Schwefelsäure abgeraucht und nach dem Abkühlen auf 25 ml aufgefüllt. In einer Doppelbestimmung werden je 5 ml mit 20 ml 6,4 n Schwefelsäure, 5 ml 0,2 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung, 1 ml

Perchlorsäure (D 1,54), 5 ml 1,5 n Ammoniumthiocyanatlösung und 5 ml 0,5 n Zinn(II)-chloridlösung versetzt. Die Lösung wird auf 50 ml aufgefüllt und die Absorption nach 10 min bei 500 mμ, gegen einen Standard, der aus Molybdänmetall hergestellt worden ist, gemessen. — *Abtrennung des Molybdäns.* 20 ml der Ausgangslösung, deren Säurekonzentration etwa 1,5 ± 0,5 n betragen soll, werden mit 10 ml einer 2%igen Lösung von α-Benzoinoxim in Äthanol versetzt und der gebildete Niederschlag wird dreimal mit je 10 ml Chloroform extrahiert. Zur Entfernung der letzten Mo-Spuren wird die gesamte Operation wiederholt. Die Chloroformauszüge werden nach ihrer Vereinigung zweimal mit je 10 ml 1,5 n Perchlorsäure gewaschen und die Waschlösung mit der wäßrigen Phase vereinigt. Plutonium und Uran können in dieser Lösung nach Trennung durch einen Anionenaustauscher[2] oder auch nebeneinander[3] bestimmt werden. Beleganalysen zeigen die Anwendbarkeit der vorgeschlagenen Verfahren.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 229—234 (1958). Atomic Energy Res. Establ. Harwell (England). — [2] Atkins, D. H. F., u. E. N. Jenkins: Analyst, im Druck. — [3] Phillips, G.: Analyst, im Druck. H. Zimmer

Zur Bestimmmung der Beimengungen von Cadmium in reinem Indium- oder Thalliummetall empfehlen V. A. Nazarenko und G. V. Fljantikova[1] die Abtrennung des Cadmiums von den Grundmetallen als Rhodanidkomplex durch Extraktion mit Pyridin-Chloroformgemisch und anschließende colorimetrische Erfassung mit Dithizon. Indium wird dabei mit Weinsäure komplex in Lösung gehalten, Thallium fällt als Rhodanid und wird vorher abfiltriert. Andere, die Bestimmung mit Dithizon störende Metalle werden mit Kaliumcyanid komplex gebunden. In 0,5 g Einwaage können noch Cd-Gehalte von $1 \cdot 10^{-5}$ % quantitativ bestimmt werden. Alle verwendeten Chemikalien und das Lösungswasser müssen sorgfältig gereinigt werden. — *Analysengang. 1. Bestimmung von Cd in Indium.* Man löst 0,5 g Probe in einem Gemisch aus 5 ml Wasser, 0,5 ml konz. Schwefelsäure und 2 ml konz. Salpetersäure, kühlt ab, versetzt mit 15 ml Wasser und 3 g Weinsäure und gibt nach dem Lösen 1,5 ml 25%ige KSCN-Lösung sowie 2 Tr. 0,1%ige Bromkresolpurpurlösung zu. Nach dem Neutralisieren mit 20%iger Natronlauge (Blauviolettfärbung) und Zugabe von 1 : 4 verd. Schwefelsäure bis zur Gelbfärbung fügt man 10 ml Acetatpufferlösung p_H 5 zu und extrahiert dann dreimal mit je 5 ml eines Gemisches aus 5 Vol.-Teilen reinem Pyridin und 100 Vol.-Teilen Chloroform. Die vereinigten Extrakte wäscht man einmal mit 15 ml 2%iger KSCN-Lösung. Das organische Lösungsmittel verdampft man nun vorsichtig in einem Quarztiegel auf dem Wasserbad, versetzt den trockenen Rückstand mit 1 ml konz. Salpetersäure, 0,1 ml konz. Schwefelsäure sowie 0,2 ml 2%iger Kaliumpyrosulfatlösung und dampft wieder zur Trockne ein. Dann glüht man bei 400 bis 450° C im Muffelofen und löst die Schmelze nach Abkühlung in 5 ml 0,02 n Salzsäure. Die Lösung versetzt man mit 0,3 ml 10%iger Hydroxylammoniumchloridlösung, 2 ml 10%iger Natronlauge, 0,1 ml 1%iger KCN-Lösung und schüttelt 0,5 min mit 1 ml 0,002%iger Lösung von Dithizon in Chloroform. Man vergleicht die Farbe der Chloroformschicht mit der von Standardlösungen, die 0—1 μg Cd enthalten. *2. Bestimmung von Cd in Thallium.* Man löst 0,5 g kleine Metallstücke in 2 ml konz. Salpetersäure, verdünnt mit Wasser auf 35 ml, kühlt ab und gibt die Lösung in kleinen Portionen in 20 ml 25%ige KSCN-Lösung. Den Thalliumrhodanidniederschlag filtriert man durch ein Blaubandfilter und wäscht zweimal mit wenig Wasser nach. Das Filtrat wird wie oben angegeben neutralisiert und dann mit 10 ml Acetatpufferlösung p_H 5 versetzt. Das Gesamtvolumen der Lösung soll 85 ml betragen. Die Extraktion und Weiterverarbeitung erfolgen wie oben beschrieben.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 801—802 (1958) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss. UdSSR. K. Hertzog

Zur Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoff in Titan modifizieren M. CODELL und G. NORWITZ[1] ihr schon früher benutztes Verfahren[2], das auf der Umsetzung mit Kohlenstoff und Brom zu CO und dessen Oxydation mit CuO zu CO_2 beruht. Während das CO_2 früher[2] gravimetrisch bestimmt wurde, bestimmen es Verff. jetzt konduktometrisch, indem sie die Gase in eine Lösung von Bariumhydroxyd einleiten und die Leitfähigkeitsänderung messen. So können sie in einer Probe von 2 g noch 0,001% Sauerstoff bestimmen. Gegenüber ihrem zuerst angegebenen Verfahren haben sie noch einige Änderungen vorgenommen. So wird z. B. jetzt wegen seiner besseren Diffusionseigenschaften Argon anstelle von Helium als Trägergas verwendet; die Bromierungsapparatur weist einige Vereinfachungen auf. Für Sauerstoffgehalte über 0,05% wird weiterhin wegen besserer Genauigkeit die gravimetrische Bestimmungsmethode empfohlen. Das neue Verfahren ergibt für die Bestimmung des Sauerstoffs im *Stahl* unbefriedigende Werte.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 524—526 (1958). Pitman-Dunn Labs., Philadelphia, Pa. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1083 (1955); **28**, 2006 (1956); vgl. diese Z. **150**, 464 (1956); **157**, 302 (1957). S. ECKHARD

Zirkoniumlegierungen. J. T. PORTER II[1] bestimmt *Zinn in Zirkoniumlegierungen* polarographisch neben den üblichen Begleitelementen nach folgender *Arbeitsvorschrift*. 0,25 g Probe werden mit 5 ml Wasser, 3 ml Salzsäure, 1 ml Schwefelsäure und 1 ml 48—50%iger Fluorborsäure in der Hitze und unter einem Stickstoffstrom gelöst, u. U. unter Nachfügen von Wasser. Nach dem Abkühlen unter Stickstoff wird 1 ml 0,125%iger Peptonlösung zugesetzt und mit sauerstofffreiem Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Das Polarogramm dieser Lösung wird von —0,2 bis —0,7 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode aufgenommen. Das zweiwertige Zinn liefert eine gute, reversible Stufe bei $E_{1/2} = -0{,}48$ V. Sie wächst linear mit dem Zinngehalt bei Mengen zwischen 0,5 und 20 mg. Gehalte von 0,25 bis 0,50% Sn werden mit einem Standardfehler von 0,008% analysiert. — Die Reduktion kann auch mit Eisen vorgenommen werden. Hierzu wird das Gemisch der Probe mit den drei Säuren mit weiteren 3 ml Salzsäure versetzt und vollkommen gelöst. Nach dem Abkühlen wird mit 0,5 g Eisenpulver versetzt und die Reaktion schließlich durch Erhitzen zum Sieden zu Ende geführt (unter Stickstoff). Dann erst wird mit Peptonlösung versetzt, aufgefüllt und polarographiert. Die Reduktion mit Eisen ist stets erforderlich, wenn die Probe uranhaltig ist.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 484—485 (1958). General Electric Co., Schenectady, N. Y. (USA). K. CRUSE

Zwei Methoden zur Bestimmung kleiner Hafniummengen in Zirkonium und Zirkoniumlegierungen geben W. D. MACKINTOSH und R. E. JERVIS[1] an. Bei der einen, die sehr rasch durchgeführt werden kann, wird die Strahlung des Isotops ^{179}Hf gemessen. Da dessen Halbwertszeit aber nur 19 sec beträgt, muß die Messung am Reaktor selbst vorgenommen werden. Das andere Verfahren, bei dem ^{175}Hf und ^{181}Hf mit den Halbwertszeiten 70 bzw. 46 Tage verwendet werden, erfordert eine chemische Abtrennung nach der Bestrahlung. — Bei einem Hafniumgehalt von 60—120 ppm betragen die Fehler etwa 10%. Das Verfahren wird verwendet zur Hafniumbestimmung in Zirkoniummaterial, welches für Reaktorzwecke dient. — *Ausführung*. Man bestrahlt 20—50 mg der Probe zusammen mit einer Vergleichsprobe bekannten Gehalts (etwa 0,7 μg) 20 sec im Reaktor mit einem Neutronenfluß von $6{,}5 \cdot 10^{13}$ Neutronen je cm² in der Sekunde und mißt anschließend sofort die Aktivität. — Beim anderen Verfahren bestrahlt man 30 mg ebenfalls zusammen mit der Vergleichsprobe 8 Tage mit einem Neutronenfluß von $1{,}2 \cdot 10^{13}$ Neutronen/cm²/sec. Dabei werden allerdings auch andere Verunreinigungen aktiviert. Nach

der Bestrahlung versetzt man die Probe im Platintiegel mit 1 ml einer Lösung, die 10 mg Hf als Sammler enthält, löst mit 2 ml konz. Flußsäure und raucht dann mit 2 ml konz. Schwefelsäure die Flußsäure ab. Nach dem Abkühlen verdünnt man, fällt mit Ammoniak, wäscht mit Wasser, löst den Niederschlag in Salzsäure und dampft ein. Die ausgeschiedenen Oxychloridkristalle löst man in einigen Millilitern 2 n Perchlorsäure, schüttelt die Lösung 3 Std mit 1 ml des Ionenaustauschers Dowex 50 (400 mesh, Vernetzung 8%, Ammoniumform), zentrifugiert und gibt das Harz auf eine Säule (12×200 mm) aus dem gleichen Austauscher (Chloridform). Man läßt 100 ml 6 n Salzsäure langsam hindurchfließen, fängt das Eluat in Portionen von je 3 ml auf und mißt darin die γ-Strahlung mit einem Scintillationszähler. Etwa 10 Fraktionen mit der höchsten Aktivität engt man zusammen auf 2—3 ml ein, versetzt mit 1 ml Salpetersäure und 2 ml Flußsäure und fällt das Hafnium als Bariumfluorohafnat. Den Niederschlag wäscht man nochmals mit Wasser, filtriert durch ein gewogenes Membranfilter, trocknet, wägt und mißt dann die γ-Strahlen-Aktivität.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1180—1182 (1958). Atomic Energy, Chalk River, Ont. (Canada). G. Denk

Die Empfindlichkeit der photometrischen Curcuminmethode zur Bestimmung von Spuren Bor in Silicium kann nach C. L. Luke und S. S. Flaschen[1] durch Anwendung einer hydrothermischen Raffinationstechnik gesteigert werden. Silicium läßt sich mit wäßrigem Alkali unter Druck bei 350° C zum größten Teil gemäß der Gleichung $Si + 2\,H_2O \rightarrow SiO_2 + 2\,H_2$ als Quarz zur Abscheidung bringen, während Bor quantitativ als Natriumborat angereichert und als Methylester abdestilliert werden kann. Die Reproduzierbarkeit der anschließenden Farbreaktion mit Curcumin wird durch Anwendung einer besonderen Apparatur verbessert. — *Arbeitsweise.* 1 g Probe (60 mesh) wird in einem hydrothermischen Stahlautoklaven (Beschreibung im Original) mit 14 ml 0,5%iger Natronlauge 5 Std auf 350° C erhitzt. Man kühlt 30 sec in kaltem Wasser ab, läßt dann auf Zimmertemperatur erkalten und öffnet vorsichtig (H_2!) den Autoklaven. Der Inhalt wird mit wenig entionisiertem Wasser in eine Polystyrolschale übergeführt, die überstehende Lösung in eine Platinschale dekantiert und der Rückstand, welcher anschließend verworfen wird, 2mal mit wenig Wasser ausgewaschen. Man dampft nach Zugabe von 1 ml 5%iger Natronlauge zur Trockne, löst in der Wärme mit 2 ml Wasser, gibt 25 ml Methanol sowie 1 Tr. 0,1%iger Methylorangelösung zu und versetzt tropfenweise unter Kühlen mit 3 Tr. mehr Salzsäure (1 : 1), als zum Farbumschlag erforderlich ist. Nach Überführen mit Methanol in die Quarzdestillationsapparatur (Abb. 1) und Beschicken einer als Vorlage dienenden Platinschale mit 2 ml 5%iger Natronlauge sowie 10 ml Methanol wird unter Durchleiten von etwa 50 ml Stickstoff/min in etwa 25 min sämtliches Methanol, jedoch möglichst kein Wasser übergetrieben. Das Destillat wird zur Trockne gedampft, der Rückstand (Schale durch Einstellen in Wasser kühlen) mit 1,0 ml Salzsäure (1 : 1) gelöst und in den 50 ml-Erlenmeyer-Kolben der Farbentwicklungsapparatur (Abb. 2) übergeführt, ohne die Wände zu benetzen. Die Schale wird mit 2,0 ml Reagenslösung (0,02 g Curcumin und 2,0 g Oxalsäure in 200 ml dest. Methanol) ausgespült und diese Lösung ebenfalls in den Kolben gegeben. Nach gründlichem Vermischen wird die Apparatur zusammengebaut und bei einer Wasserbadtemperatur von 55 ± 1° C solange Luft (4 l/min) durchgeleitet, bis keine Salzsäure mehr entweicht und die Probe trocken ist (etwa 12—15 min). Man spült die Wände des Reaktionsgefäßes mit 15 ml Äthanol ab, filtriert nach gründlichem Umschütteln durch ein trockenes Filter in eine 5 cm-Küvette und photometriert sofort bei 540 mμ gegen Äthanol als Vergleichslösung. Die Berechnung des Borgehaltes erfolgt unter

Berücksichtigung eines Reagentienblindwertes an Hand einer *Eichkurve*, die folgendermaßen aufgestellt wird: In 100 ml-Platinschalen werden 0, 2,0, 4,0 und 6,0 ml Standardboratlösung (1 ml = 0,1 μg B) mit 2 ml 5%iger Natronlauge auf einem 80—90° C warmen Wasserbad gerade zur Trockne gedampft und anschließend

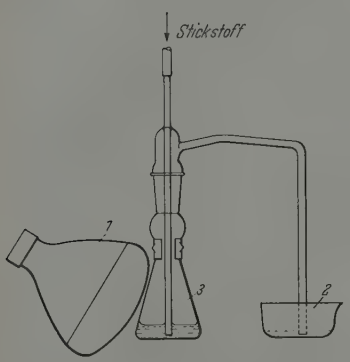

Abb. 1. Quarzdestillationsapparatur nach LUKE u. FLASCHEN. *1* Infrarotlampe, *2* Platinschale, *3* Quarzflasche

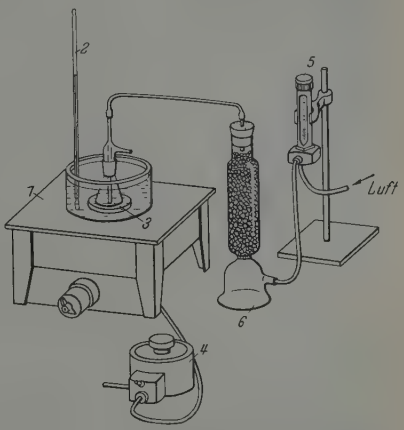

Abb. 2. Farbentwicklungsapparatur nach LUKE u. FLASCHEN. *1* Heizplatte, *2* Thermometer, *3* Bleiring, *4* Temperaturregelung, *5* Strömungsmesser, *6* $CaCl_2$– Trockenturm

genau so wie die Probe weiterbehandelt. — Um Einschleppen von Spuren Bor zu vermeiden, müssen Polystyrolgefäße und -pipetten verwendet werden. Nach den Beleganalysen werden zu einem reinsten Silicium zugesetzte Bormengen von 0,1—0,6 μg auf 0,01—0,03 μg genau wiedergefunden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1406—1409 (1958). Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. J. (USA). H. GARSCHAGEN

Die Bestimmung kleiner Beimengungen von Silicium in Antimon, Gallium, Indium und Thallium hoher Reinheit beschreiben V. A. NAZARENKO und G. V. FLJANTIKOVA[1]. Dazu werden die Metalle in Form leichtflüchtiger Verbindungen entfernt und zwar Antimon als Tribromid (K = 286° C), Gallium als o-Oxychinolat bei unter 100° C, Indium als Trichlorid und Thallium als Oxyd aus der Alkalischmelze. Die Kieselsäure wird in den Rückständen als Silicomolybdatkomplex colorimetrisch bestimmt. Um Störungen durch kleine Platinmengen (aus den Geräten) zu vermeiden, wird der Kieselsäurekomplex bei Ga, In und Tl extrahiert. Störende Beimengungen von Phosphor, Arsen und Germanium werden mit Citronensäure komplex gebunden. Beim Arbeiten mit dem Photocolorimeter beträgt die Empfindlichkeit der Methode 0,5 μg Si, es werden also bei einer Einwaage von 0,5 g noch $1 \cdot 10^{-4}$ % Si erfaßt. — *Arbeitsweise.* Alle Lösungsmittel und Säuren werden in Quarz-, Platin- oder Kupferapparaturen bidestilliert. Die übrigen Chemikalien werden „reinst" verwendet, notfalls gereinigt. Die gelösten Reagentien werden in paraffinierten Gefäßen aufbewahrt. Die Pipetten, die zum Abmessen von Natronlauge dienen, müssen ebenfalls innen und zur Hälfte außen paraffiniert werden. Die Meßkolben werden vorher in einer Blindprobe geprüft, wieviel Kieselsäure aus

dem Glas in Lösung geht. Es werden nur solche Kolben verwendet, bei denen die optische Dichte der Blindprobe unter 0,05 liegt. — *Siliciumbestimmung in Antimon.* Man löst 0,5 g feingepulvertes Metall (bei Gehalten von mehr als 0,0004% Si 0,25 g) in einer Platinschale in 5 ml Salpetersäure (D 1,3—1,4), dampft ein und erhitzt den Rückstand zum Vertreiben der Stickoxyde. Nach Zufügen von 5 ml 8—9 n Bromwasserstoffsäure dampft man wieder zur Trockne ein und wiederholt dies nach Zugabe weiterer 2,5 ml HBr-Säure. Den trockenen Rückstand nimmt man mit 0,15 ml 1,5 n Natronlauge auf, dampft ein und schmelzt 5 min über einem starken Brenner. Die erkaltete Schmelze erwärmt man mit 1 ml 0,5 n Schwefelsäure, filtriert und wäscht zweimal mit je 1 ml Wasser. Das Filtrat (Volumen 2,8 ml) wird mit 0,2 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt. Gleichzeitig setzt man nebenher Standardlösungen mit Gehalten von 0—4 μg Si im Intervall von 0,5 μg an und behandelt sie wie die Proben mit Schwefelsäure und dann mit Natronlauge. Alle Gläser werden für 5 min in siedendes Wasser gestellt, dann mit je 1 ml 50%iger Citronensäurelösung versetzt und weitere 5 min im siedenden Wasser erhitzt. Zu jeder Lösung gibt man nach Abkühlung 1 ml 10 n Schwefelsäure und 0,2 ml frisch hergestellte 0,5%ige $SnCl_2$-Lösung in 2 n Salzsäure, schüttelt zweimal mit je 2 ml Isoamylalkohol aus und mißt die Extinktion der organischen Schicht in einer 10 mm-Küvette mit Rotfilter. — *Siliciumbestimmung in Gallium und Indium.* Man löst 0,5 g Gallium in 5 ml 10 n Salzsäure, gibt noch 2 ml der Säure sowie 10 ml 15%ige o-Oxychinolinlösung in Äthanol zu, dampft ein und glüht den Rückstand schwach auf dem Brenner. Bei Indium löst man 0,5 g Probe in 2 ml 10 n Salzsäure, dampft ein und glüht den Rückstand bei 400—450° C. In allen Fällen nimmt man die geglühten Rückstände mit 1—2 ml 10 n Salzsäure auf, dampft wieder ein, glüht schwach und wiederholt das Abrauchen noch so oft (2—5mal), bis in der Schale nur ein geringer Substanzrest verbleibt. Diesen versetzt man mit 0,5 ml 2 n Natronlauge und 2 ml Wasser, dampft ein und schmelzt 5 min auf dem Gasbrenner. Die erkaltete Schmelze löst man durch Erwärmen in 5 ml Wasser, neutralisiert mit 0,5 ml 2 n Schwefelsäure, gibt noch einen Überschuß von 1 ml 2 n Schwefelsäure dazu, spült in einen 25 ml-Meßkolben und versetzt die etwa 14 ml betragende Lösung mit 1 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung. Nach 5 min langem Erhitzen im siedenden Wasser gibt man 2 ml 50%ige Citronensäurelösung zu, läßt wieder 5 min in siedendem Wasser stehen, kühlt, versetzt mit 3 ml 10 n Schwefelsäure und schüttelt zweimal nacheinander mit je 2 ml Isoamylalkohol aus. Die vereinigten alkoholischen Extrakte versetzt man mit 1 ml 2 n Schwefelsäure und 0,2 ml frisch hergestellter 0,5%iger $SnCl_2$-Lösung in 2 n Salzsäure, schüttelt zehnmal durch, trennt die wäßrige Schicht sorgfältig ab und verwirft sie. Die alkoholische Schicht wird mit Rotfilter gemessen. Die Eichkurve wird mit Standardlösungen unter den gleichen Bedingungen aufgenommen. — *Siliciumbestimmung in Thallium.* 0,5 g des Metalls werden in einer Platinschale in 1 ml Salpetersäure (D 1,3—1,4) gelöst. Nach dem Eindampfen zur Trockne löst man den Rückstand in 5 ml Wasser, versetzt mit 0,5 ml 85%iger Ameisensäure und raucht ab, ohne zum Schmelzen zu erhitzen. Man löst durch Erwärmen in 2 ml Wasser, versetzt mit 1 ml 2 n Natronlauge, verdampft zur Trockne und schmelzt 10 min auf dem Brenner. Die rotbraune Schmelze wird mit 0,5 ml Wasser versetzt, allmählich erhitzt und 5—10 min bis zum Erscheinen weißer Nebel geglüht. Diese Operation wiederholt man noch 4—5mal, bis in der Schale eine weiße bewegliche Schmelze von NaOH hinterbleibt. Man kühlt ab, löst unter Erwärmen in 5 ml Wasser, neutralisiert mit 1 ml 2 n Schwefelsäure gegen Bromkresolpurpurpapier, gibt noch 1 ml 2 n Schwefelsäure als Überschuß dazu und verfährt weiter wie bei Gallium und Indium.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 663—666 (1958) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss. UdSSR. H. Nieswand

Die Bestimmung des Phosphors in Vanadium und Vanadiumpentoxyd erfolgt nach V. G. Gorjušina und E. Ja. Birjukova-Gajlis[1] colorimetrisch als Molybdänblau. Vanadium wird zur vierwertigen Stufe reduziert und stört dann die Bestimmung nicht. $5 \cdot 10^{-4}$ % P können noch quantitativ erfaßt werden. — *Arbeitsweise.* Metallisches Vanadium wird in 1 : 1 verd. Salpetersäure gelöst, die Lösung wird abgeraucht und der Rückstand bei etwa 500° C zu V_2O_5 verglüht. Von diesem oder von zu untersuchendem V_2O_5 werden 0,2 g durch Kochen in 10 ml 2,5%igem Ammoniak in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen versetzt man die Lösung in einem 50 ml-Meßkolben mit 12 ml 1 : 1 verd. Salpetersäure und füllt mit Wasser zur Marke auf. 5—10 ml dieser Lösung (je nach P-Gehalt) werden in einem 25 bis 50 ml-Scheidetrichter zur Vanadiumreduktion tropfenweise mit einer gesätt. Lösung von Mohrschem Salz versetzt. Dann gibt man 1 ml Molybdatlösung dazu, läßt 3—5 min stehen, schüttelt mit 5 ml Äther aus und verwirft die wäßrige Schicht. Die ätherische Lösung wird mit 12—15 Tr. frisch hergestellter 2%iger $SnCl_2$-Lösung in 1 : 1 verd. Salzsäure versetzt. Die Färbung wird mit der von entsprechend hergestellten Standardlösungen von 0,2 μg P-Gehalt und höher verglichen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 402—403 (1958) [Russisch]. Staatl. Inst. f. seltene Metalle. K. Hertzog

Bestimmung von Mikromengen Titan in Niob. Ju. A. Černichov, Š. G. Melamed und B. M. Dobkina[1] stellen fest, daß die colorimetrische Titanbestimmung mit Peroxyd in Gegenwart großer Niobmengen (etwa 1 : 100) versagt. Es wird daher vorgeschlagen, die Titanbestimmung in Niob und Nioboxyd hoher Reinheit spektralanalytisch durchzuführen. Es wird ein Spektrograph ISP-22 mit Kohleelektroden verwendet. Die Einwaage von 10 mg Nb_2O_5 wird mit der gleichen Menge Kohlepulver vermischt und in den Krater der Anode gebracht, verdampft wird bei einer Stromstärke von 10 A. Nach 2,5 min ist das Titan vollständig verdampft, Niob erst nach Stunden. Es werden die Linien Ti 3234,5 und Niob 3244,5 Å ausgewertet; bei Gehalten über 0,05% Titan können auch die Linien Ti 3168,5 und Nb 3173,2 Å verwendet werden. Der Fehler der Methode beträgt $\pm$ 15%, die Empfindlichkeit 0,002%.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 677—679 (1958) [Russisch]. Staatl. Inst. f. Seltene Metalle. H. Nieswand

Die spektralanalytische Bestimmung von Silicium, Aluminium und Eisen in aluminothermisch dargestelltem Chrom beschreibt Ja. M. Kalinskij[1]. Die Auswertung der Spektrogramme erfolgt mit Hilfe von Testlegierungen und ergibt für Aluminium und Eisen eine Übereinstimmung mit chemischen Methoden innerhalb von $\pm$ 0,02% abs. Silicium wird um etwa 0,06% niedriger gefunden, was Verf. auf Mängel der chemischen Bestimmung zurückführt. Die Elektroden sind Kupferstäbe von 6 mm ⌀, am Ende auf 2 mm abgedreht. Ausgewertet werden die Analysenpaare Si 2506,90/Cr 2504,31, Al 3082,15/Cr 3077,83 und Fe 2599,40/Cr 2591,85 Å in den Konzentrationsbereichen: 0,1—0,5% Si, 0,1—1% Al, 0,5—1,6% Fe.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 755 (1958) [Russisch]. Eisenlegierungswerk, Klučev (UdSSR). H. Wunderlich

Eisen, Stahl. *Über die Verwendung der Fluoborsäure als Aufschlußmittel zur Bestimmung von Kupfer in Eisen- und Nichteisenlegierungen* berichtet W. D. Nordling[1]. Beim Lösen von Roheisen, legierten Stählen und Aluminiumlegierungen in Fluoborsäure unterschiedlicher Konzentration verbleibt ein unlöslicher Rückstand, in welchem das Kupfer quantitativ enthalten und leicht durch Elektrolyse zu bestimmen ist. In Bleilegierungen, welche durch ein Gemisch von Fluoborsäure-

und Wasserstoffperoxyd (oder Natriumfluoborat und Salpetersäure) vollständig gelöst werden, läßt sich das Kupfer nach Abscheidung mit 2-(o-Hydroxyphenyl)-benzoxazol ebenfalls elektrolytisch ermitteln. — Von *Roheisen und Stahl* löst man 5 g auf dem Dampfbad in 100 ml verd. Fluoborsäure (30 ml 48—50%ige Säure + 70 ml Wasser), während rostfreie Stähle mit 50 ml der 50%igen Säure behandelt werden. Man filtriert, wäscht den Rückstand 5—6mal mit heißem Wasser aus und spült ihn anschließend in das zum Aufschluß verwendete 400 ml-Becherglas zurück. Nach Zugabe von 10 ml rauchender Salpetersäure (D 1,5) wird 4—5 min gekocht, mit 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und bis zum Rauchen erhitzt. Man nimmt in der Kälte mit 50 ml Wasser auf, erhitzt bis zum Lösen der Salze, filtriert in ein 150 ml-Becherglas und wäscht 3—4mal mit Wasser nach. Das Filtrat wird nach Zugabe von 2 ml Salpetersäure (1 : 1) auf 125 ml verdünnt und elektrolysiert. Falls erforderlich, wird der abgeschiedene Kupferniederschlag nach Umlösen in 10 ml Salpetersäure (1 : 1) und Zugabe von 5 ml Schwefelsäure (1 : 1) erneut elektrolysiert. — Von *Aluminiumlegierungen* löst man 1 g in 50 ml verd. Fluoborsäure (bei niedrigen Kupfergehalten 5 g in 75—100 ml) vorsichtig auf dem Dampfbad, kocht 1 min und filtriert. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird mit 10 ml Salpetersäure (1 : 1) sowie 5 ml 50%iger Fluoborsäure gelöst, die Lösung bis zur Entfärbung gekocht und nach Filtrieren und Verdünnen zu 200 ml elektrolysiert. — *Bleilegierungen.* 0,5 g werden entweder mit 1 g Natriumfluoborat und 50 ml Salpetersäure (1 : 3) oder in 10 ml 50%iger Fluoborsäure unter Zusatz von 12—15 Tr. 30%iger Wasserstoffperoxydlösung gelöst. Nach Verdünnen mit 100 ml Wasser versetzt man mit 6 g Ammoniumcitrat, 35—40 ml 40%iger Natronlauge, rührt gründlich um und läßt nach Zugabe von 10 ml äthanolischer 2-(o-Hydroxyphenyl)-benzoxazollösung (0,2 g/100 ml) 15 min auf dem Dampfbad stehen. Man saugt durch einen Glasfiltertiegel ab, wäscht 4mal mit 10%iger Natronlauge und 4 bis 5mal mit Wasser aus. Anschließend behandelt man den Niederschlag (ohne zu saugen) 3 min lang mit einer Tiegelfüllung Aceton, saugt dann ab und wäscht noch 1mal mit Wasser nach. Der Filterrückstand wird dann mit 5 ml konz. Salpetersäure unter Nachspülen mit Wasser gelöst, bis zum Verschwinden eines Niederschlages gekocht und nach etwaigem Filtrieren elektrolysiert. Gegebenenfalls ist ein Umfällen des Kupferniederschlages erforderlich.

[1] Chemist-Analyst **47**, 45, 47 (1958). Grinnell Corp., Providence, Rhode Island (USA). H. Garschagen

Zur spektralanalytischen Bestimmung von Magnesium in Gußeisen und Graphit beschreiben K. I. Ionova und S. A. Genšaft[1] folgendes Verfahren: *a) Gußeisen.* 2 g dünne Drehspäne werden auf dem Sandbad in 30 ml Salzsäure (1 : 1) gelöst und mit 5 ml konz. Salpetersäure versetzt. Man filtriert vom unlöslichen Rückstand ab und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. Dann wird das Funkenspektrum der Lösung aufgenommen, wobei das Linienpaar Mg 2802,695/Fe 2767,50 Å ausgewertet wird. Die Elektroden bestehen aus spektralreiner Kohle. Die obere Kohle von 6 mm ⌀ ist am Ende auf 3 mm verengt. Zur Eichung werden 0,2 g Magnesit in 1 g Flußmittel (Soda : Borax = 2 : 3) 5 min bei 1000° C geschmolzen, in 30 ml Salzsäure (1 : 1) gelöst und mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. 20 g magnesiumfreies Gußeisen werden in 300 ml Salzsäure (1 : 1) gelöst, mit 50 ml konz. Salpetersäure versetzt und in Wasser zu 800 ml aufgefüllt. Aus diesen beiden Lösungen werden Testlösungen mit 0,02—0,45% Magnesium hergestellt und unter gleichen Bedingungen untersucht. Im angegebenen Konzentrationsbereich beträgt der Fehler etwa 6%. *b) Graphit.* 1 g Graphitpulver wird im Muffelofen bei 1000° C 2 Std geglüht und anschließend mit Flußsäure abgeraucht. Der Rückstand wird im Platintiegel unter Zusatz von 2 g Soda 5 min bei 1000° C geschmolzen, in 30 ml Salzsäure (1 : 2) gelöst

und mit Wasser zu 50 ml aufgefüllt. Testlösungen werden wie folgt hergestellt: 0,2 g Magnesit werden unter Zusatz von 1 g Flußmittel (siehe oben) im Platintiegel 5 min bei 1000° C geschmolzen, in 30 ml Salzsäure (1 : 2) gelöst und nach Zugabe von 1,75 g Soda mit Wasser zu 50 ml aufgefüllt. Durch Verdünnen mit Wasser im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 19 stellt man eine Reihe von Lösungen her, die durch Zugabe von Soda und Salzsäure auf einen ursprünglichen Gehalt von 2 g Soda und 10 ml Salzsäure in 50 ml eingestellt werden. Als innerer Standard wird das doppelte Volumen einer Chromchloridlösung (6,94 mg Chrom/ml) zugegeben. Analysenlinien sind: Mg 2790,787/Cr 2789,396 Å. Der Fehler beträgt etwa 2,5% im Bereich von 0,5—11% Magnesium.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 459—460 (1958) [Russisch]. Metallurg. Werk Kazachsk (UdSSR). H. WUNDERLICH

G. A. KLJUŠIN[1] verwendet *zur spektralanalytischen Bestimmung von Kupfer in Stahl* einen Wechselstrombogen und erzielt bei Auswertung der Schwärzung der Linien Cu 5105,54/Fe 5110,41 Å im Bereich 0,05—0,2% Kupfer eine Genauigkeit von ± 0,02% abs. und im Bereich 0,2—0,5% von ± 0,03% abs.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 457 (1958) [Russisch]. Metallurg. Werk, Čeljabinsk, (UdSSR). H. WUNDERLICH

Die spektralanalytische Bestimmung von Kohlenstoff in Chromnickelstählen führt E. S. KUDELJA[1] auf Grund der Absolutintensität der Linie C III 2296,89 Å durch, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen von der Zusammensetzung der Probe unabhängig ist. Bei Kohlenstoffgehalten über 0,06% findet sich eine befriedigende Genauigkeit (20 Parallelbestimmungen einer Probe haben 0,09% Kohlenstoff ± 4,4% rel. ergeben). Betriebsdaten: Magnesiumgegenelektrode: ⌀ 1,6 mm; Funkengenerator IG 2, $U = 220$ V, $I = 3$ A, $C = 0{,}02\ \mu$F, $L = 0$, Abstand der Hilfselektroden 1,1 mm, Elektrodenabstand 1 mm.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 458 (1958) [Russisch]. Paton-Inst. f. elektr. Schweißtechnik, Akad. Wiss., Ukr. SSR. H. WUNDERLICH

Über eine photometrische Methode der Titanbestimmung durch Extraktion als Tributylammonium-Titan-sulfosalicylat in Stählen, Leichtmetallen, Gesteinen und Gläsern bis herab zu 0,0008% berichten M. ZIEGLER, O. GLEMSER und A. v. BAECKMANN[1]. — *Ausführung.* 0,5 g Stahl werden in geeigneter Säure gelöst, am besten in konz. Salpetersäure unter Zusatz von konz. Salzsäure. Man raucht mit wenig konz. Schwefelsäure ab und nimmt den Rückstand mit etwas Sulfosalicylsäurelösung und Wasser auf. 25 ml der Probelösung werden mit 2,5 ml 10%iger Sulfosalicylsäurelösung, 2 ml 20%iger Natriumthiosulfat- sowie 10 ml 20%iger Natriumhydrogensulfitlösung vermischt und bis zur Entfärbung zum Sieden erhitzt. Bei Fe-Gehalten bis zum Verhältnis Fe:Ti = 50:1 braucht das Fe^{III} nicht reduziert zu werden. Nach dem Abkühlen auf 40—50° C setzt man noch 2 ml Thiosulfatlösung zu und läßt erkalten. Jetzt überführt man die Lösung in einen Schütteltrichter mit kurzem Hals, setzt 5 ml 4%ige wäßrige Thioglykolsäurelösung (und Tributylammoniumacetat?)[2] zu und extrahiert das vorhandene Molybdän durch zweimaliges Ausschütteln mit je 10 ml Methylenchlorid und einmal mit 10 ml Chloroform. Die organischen Extrakte werden verworfen. (Sie können für eine Molybdänbestimmung verwendet werden.) Bei Mo-Gehalten bis zum Verhältnis Mo:Ti = 1:1 kann auf die Extraktion verzichtet werden. Anschließend gibt man zur wäßrigen Phase 5 ml 10%ige Sulfosalicylsäurelösung, stellt mit Natriumacetatlösung (100 g $NaCH_3COO$ + 200 ml Eisessig in 750 ml H_2O, $p_H = 4{,}1$) auf p_H 3,5—4 ein, fügt 10 ml Tributylammoniumacetatlösung (Fa. Dr. Th. Schuchardt, München) hinzu

und extrahiert den Titankomplex mit 8 ml Chloroform. Die Extraktion wird mit 5 ml Tributylammoniumacetatlösung und 6 ml Chloroform wiederholt und die Lösung 4 bis 5mal mit Chloroform nachgewaschen. Die vereinigten Extrakte werden auf 20 ml aufgefüllt und bei 400 mμ in 10 mm-Schichtdicke photometriert. Die Einmeßkurve reicht von 0—120 μg Ti, erfüllt für diesen Bereich das Lambert-Beersche Gesetz und wird unter den gleichen Bedingungen mit Titan-Testlösung aufgestellt. *Leichtmetalle* werden wie Stahl untersucht, *Gläser* und *Gesteinsproben* schließt man mit Flußsäure-Schwefelsäure auf, raucht die Flußsäure ab, schließt den Rückstand mit Kaliumhydrogensulfat auf und setzt dem Wasser zum Lösen der Schmelze 1—2 ml Sulfosalicylsäure zu. Dann kann ohne Gefahr der Hydrolyse des Titanylsulfates in der Siedehitze gearbeitet werden. Die Titangehalte einer Reihe von Gußeisen, Widerstands- und Leichtmetallegierungen sowie Gesteine und eine Glasprobe zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den Sollwerten.

[1] Angew. Chem. **70**, 500—502 (1958). Univ. Göttingen. — [2] Vgl. auch M. Ziegler, O. Glemser u. A. v. Baeckmann: diese Z. **160**, 324 (1958). H. Pohl

Zur schnellen Sauerstoffbestimmung in Stahl mit Hilfe der Inertgas-Aufschmelzmethode haben J. I. Peterson, F. A. Melnick und J. E. Steers, jr.[1] das Verfahren nach W. G. Smiley[2] weiter vereinfacht. Sie verzichten auf die umständliche Nachreinigung des Argons und verwenden als Trägergas handelsübliches Schweißargon, wodurch sich keine höheren Blindwerte ergeben. Sie weisen darauf hin, daß die Blindwerte durch Gummiverbindungen sehr verschlechtert werden und benutzen daher nur Metallverbindungen. Sie halten auch die Platinschmelze für überflüssig und arbeiten (was allerdings nicht ausdrücklich gesagt wird) mit einem Eisensumpf bei 1700° C. Diesem fügen sie von Zeit zu Zeit einige Stücke hochreinen Graphits zu, um die Umsetzung mit den Oxyden zu erleichtern. Sie glauben, daß durch die gleiche Maßnahme auch gewisse Schwierigkeiten beim Aufschmelzverfahren im Vakuum behoben werden könnten. Die Oxydation von CO und die Messung des erhaltenen Kohlendioxyds erfolgen im wesentlichen wie bei Smiley[2]. Für die einzelne Analyse werden nur noch 7 min benötigt, davon 5 für die Extraktion. Für Stähle mit niedrigen Sauerstoffgehalten läßt sich die Zeit weiter verkürzen. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit denen, die nach dem Vakuum-Aufschmelzverfahren erhalten werden. Im Hinblick auf die Bestimmung der wahren Sauerstoffgehalte messen die Verff. dieser Übereinstimmung jedoch keine besondere Bedeutung zu, da keine absolute Bestimmungsmethode zum Vergleich herangezogen werden kann. Sie sehen die Hauptbedeutung ihres Verfahrens in seiner Schnelligkeit und dem geringen apparativen Aufwand,

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1086—1089 (1958). Jones & Laughlin Steel Corp., Pittsburgh, Pa. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1098 (1955); vgl. diese Z. **150**, 458 (1956). S. Eckhard

Bei der photometrischen Bestimmung von Molybdän nach der Rhodanidmethode in Stählen, Wolfram- und Rheniumpräparaten wird nach A. I. Lazarev und V. I. Lazareva[1] mit Vorteil Ascorbinsäure als Reduktionsmittel verwendet. Wolfram und Rhenium werden unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift nicht reduziert. Bis zu 0,15 Mole Nitrat/l stören nicht, Salzsäure stört nur dadurch, daß sie die Reduktion von anwesendem Fe^{3+} durch Ascorbinsäure verlangsamt. Deshalb soll die Salzsäure bei Stahlanalysen durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernt werden. Wolfram(VI) wird mit Oxal- oder Citronensäure komplex gebunden. V, Cr, Ni und Co stören die Bestimmung nicht, Nb wird vorher abgetrennt. — *Arbeitsweise. 1. Bestimmung von Mo in Stählen.* Man löst 0,1 g Chromstahl in 10 ml 20%iger Schwefelsäure, 0,1 g Wolfram- oder Niobstahl in 10 ml 20%iger Salzsäure, oxydiert die Carbide mit 1 ml Salpetersäure und dampft ein. Bei Cr-Stahl löst man den

Rückstand in Wasser, bei W- und Nb-Stahl gibt man 10 ml 50%ige Citronensäure und 40 ml Wasser oder 4 g Oxalsäure und 50 ml Wasser zum Rückstand und erwärmt. Wolframsäure löst sich, bei Nb-Stahl wird nach halbstündigem Erhitzen filtriert und der Niederschlag 6mal mit 5%iger, heißer Schwefelsäure gewaschen. In allen Fällen wird schließlich im Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt. Zur Molybdänbestimmung versetzt man einen aliquoten Teil, entsprechend einer optischen Dichte von etwa 0,43, mit 4 ml 1:1 verd. Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser auf etwa 15 ml, kühlt ab und gibt noch 4 ml 4 m KSCN-Lösung und 5 ml 10%ige Ascorbinsäurelösung (10 g Ascorbinsäure, 2 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung, 90 ml Wasser und 10 Tr. Ameisensäure) dazu. Man füllt auf 25 ml auf und photometriert nach 20 min in einer 30 mm-Küvette bei etwa 440 mμ (Lichtfilter). Entsprechend wird eine rhodanidfreie Blindprobe hergestellt und gemessen. — *2. Bestimmung von Mo in Wolframaten.* Man löst 0,1—0,5 g Natriumwolframat in 3 ml Wasser, versetzt mit 7 ml 60%iger Citronensäurelösung, kühlt, gibt 4 ml 4 m KSCN-Lösung und 4 ml 1:1 verd. Schwefelsäure dazu, kühlt ab, versetzt mit 5 ml 5%iger Ascorbinsäurelösung und füllt auf 25 ml auf. Innerhalb von 15 min wird wie oben colorimetriert. Eine Blindprobe enthält alle genannten Reagentien außer Wolframat. Die Eichlösungen werden aus reinem Wolframat und Molybdän-Standardlösungen hergestellt. Bei der *Analyse von Wolframsäure* verfährt man analog, doch soll die Einwaage nicht größer als 0,25 g sein. — *3. Bestimmung von Mo in Rheniumpräparaten.* Man löst etwa 0,15 g Kaliumperrhenat in 11 ml dest. Wasser und 4 ml 1:1 verd. Schwefelsäure, kühlt ab, versetzt mit 4 ml 4 m NaSCN-Lösung (K-Ionen verringern die Löslichkeit von Kaliumperrhenat), gibt 5 ml 5%ige Ascorbinsäurelösung dazu, füllt auf 25 ml auf und photometriert nach 15 min in einer 50 mm-Küvette. Entsprechend wird eine Eichkurve aufgenommen, die aber nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 798—800 (1958) [Russisch]. Industrieinst. Kujbyšev.
K. Hertzog

Zur Bestimmung von Mangan in chrom- und vanadiumhaltigen Stählen eignet sich nach I. M. Issa, M. Hamdy und A. el Hadidy[1] die selektive Reduktion des Permanganats mit Quecksilber(I) zu Mangan(III) in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Fluorid. — *Arbeitsweise.* Die Lösung von 1—5 g Stahl wird nach der Wismutatmethode oxydiert und ein aliquoter Teil mit maximal 0,01 g Mangan und 0,038 g Chrom auf eine Schwefelsäurekonzentration von 0,5 n gebracht. Nach Zugabe von 1,5% Natriumfluorid wird möglichst schnell mit 0,1 n Quecksilber(I)-nitratlösung (in 3%iger Salpetersäure) titriert. Eine Mangankonzentration von 0,001 m soll in der Nähe des Endpunktes nicht überschritten werden, da sonst Störungen durch rosagefärbtes Mangan(III)-fluorid auftreten.

[1] Chemist-Analyst **47**, 44 (1958). Univ., Kairo (Ägypten) H. Garschagen

Zur Bestimmung von Spuren Bor in Nickel wird nach C. L. Luke[1] die Probe in Salzsäure unter Zugabe von Platinchlorid gelöst, das Bor durch Methanoldestillation abgetrennt und nach der an anderer Stelle beschriebenen Curcuminmethode[2,3] photometrisch ermittelt. — *Arbeitsweise.* 0,100 g Probe werden in einem mit Luftkühler versehenen 100 ml-Quarz-Erlenmeyer-Kolben mit 1 ml Salzsäure-Platinchloridlösung [2,5 ml 1%ige Platinchloridlösung + 500 ml Salzsäure (1 + 1)] mit einem Mikrobrenner so erhitzt, daß die Säuredämpfe nicht mehr als 3 cm über den Kolben steigen. Nach vollständiger Lösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und der Kühler mit 25 ml bidest. Methanol ausgespült. Man neutralisiert mit Ammoniak (D 0,90) gegen 1 Tr. 0,1%ige Methylorangelösung bis zum Umschlag nach Gelb, gibt tropfenweise Salzsäure (1 + 1) bis zur Farbänderung sowie 3 Tr. im Überschuß zu und führt die anschließende Methanoldestillation und

photometrische Bestimmung wie in [3] beschrieben durch. In der dort erläuterten Art nimmt man auch die *Aufstellung der Eichkurve* vor, nur daß anstelle von 2 ml 5%iger Natronlauge 2 Tr. 0,5%ige Lauge zu dem aliquoten Teil der Standardboratlösung gegeben werden. Der Alkaliniederschlag wird in 0,5 ml Salzsäure-Platinchloridlösung sowie 0,5 ml Wasser gelöst, mit 25 ml bidest. Methanol in einen 100 ml-Quarz-Erlenmeyer-Kolben gespült und wie die Probe zur Destillation vorbereitet. — In den Beleganalysen sind 10 Bestimmungen mit Borgehalten von 0,2—6,0 ppm angeführt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1405—1406 (1958). Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. J. (USA). — [2] Luke, C. L.: Analyt. Chemistry **29**, 1227 (1957). — [3] Luke, C. L., u. S. S. Flaschen: Analyt. Chemistry **30**, 1406 (1958); vgl. diese Z. **168**, 140, (1959). H. Garschagen

Spanlose Eisen-, Kobalt- und Kupferbestimmung in metallischem Nickel. G. V. Loškareva[1] beschreibt ein Bestimmungsverfahren, bei dem die einzelnen Metalle colorimetrisch bestimmt werden und zwar Eisen als Rhodanidkomplex, Kupfer mit Guajacol und Kobalt mit Nitroso-R-Salz. — *Arbeitsweise.* In Aushöhlungen der Standardprobe und der zu untersuchenden Probe werden je 3 Tr. (0,1 ml) Königswasser gegeben und 24—48 Std darin belassen. Innerhalb von 10 min nimmt man beide Proben mit einer Capillare in zwei kleine Reagensgläser ab und spült das Metall 3—4mal mit dest. Wasser ab. Nach dem Auskochen von Chlor und Stickoxyden füllt man die abgekühlten Lösungen in 10 ml-Meßzylindern zur Marke auf. Zur *Eisenbestimmung* versetzt man 0,5—1 ml mit 2 Tr. 1:3 verd. Schwefelsäure, 6—7 Tr. 3%iger Ammoniumpersulfatlösung sowie 2 Tr. gesätt. Ammoniumrhodanidlösung. Man mischt gut durch und gleicht die Färbungen einander an, indem man zu der stärker gefärbten Lösung frisch hergestellte „colorimetrische Flüssigkeit" [10 ml Schwefelsäure (1:3) + 10 ml gesätt. Ammoniumrhodanidlösung + 100 ml Wasser] gibt. Der Fe-Gehalt wird nach $C_{Fe} = V_{UP} \cdot C_{SP}/V_{SP}$ berechnet, worin C_{Fe} und C_{SP} die Prozentgehalte der Probe und der Standardprobe bedeuten und V_{UP} und V_{SP} die Volumina in Milliliter der untersuchten und der Standardlösung bei Beendigung der colorimetrischen Bestimmung sind. — Zur *Kupferbestimmung* wird folgende Reaktion benutzt: Ammoniak wird in Gegenwart von Cu-Ionen mit Wasserstoffperoxyd zu Ammoniumnitrit oxydiert, welches in saurer Lösung mit Guajacol eine Rotfärbung gibt, deren Intensität proportional dem Kupfergehalt ist. Zur Bestimmung versetzt man je 0,5—1 ml der Lösungen mit 25 Tr. 25%igem Ammoniak, 6 Tr. (0,3 ml) 3%igem Wasserstoffperoxyd und kocht bis zur Beendigung der Gasentwicklung. Nach Abkühlung gibt man noch 10 Tr. Ammoniak dazu und füllt in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke auf. Abnahmen von 0,5—1 ml versetzt man mit 15 Tr. 1%iger wäßriger Guajacollösung, 1—2 Tr. 1:20 verd. Schwefelsäure, mischt gut durch und gleicht nach 5 min die Färbungen an, indem man die stärker gefärbte im 10 ml-Meßzylinder entsprechend mit Wasser verdünnt. — Zur *Kobaltbestimmung* entnimmt man die Probe, wie oben beschrieben, verkocht Chlor und Stickoxyde, gibt zur Lösung 20 Tr. 0,5%ige wäßrige Nitroso-R-salzlösung und 14 Tr. 40%ige Natriumacetatlösung und kocht 1—2 min. Dann versetzt man mit 1—1,5 ml Salpetersäure (D 1,2), kocht wieder einige Minuten und kühlt ab. Die Lösungen führt man quantitativ in 10 ml-Meßzylinder über, füllt auf und entnimmt zur Colorimetrie 1—2 ml dieser Lösung.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 813—814 (1958) [Russisch]. Polytechn. Kirov-Inst. Uralsk. K. Hertzog

Eine spektrographische Methode der Lithiumbestimmung in Mineralien, wie *Spodumen, Amblygonit, Lepidolith* und *Petalith* wird von R. Cyprès und R. Wollast[1] beschrieben. Um den Einfluß der verschiedenen Struktur der einzelnen Mineralien

auszuschalten, und um synthetische Eichproben verwenden zu können, schließen die Verff. die Mineralproben sowie auch die Eichproben mit der fünffachen Menge Na_2CO_3 bei Temperaturen zwischen 800 und 1100° C auf und können mit Hilfe von Röntgenbeugungsaufnahmen nachweisen, daß danach alle Proben die gleiche Struktur besitzen. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g der Mineralprobe wird zerkleinert und gemörsert (100 mesh). 5 g Na_2CO_3 werden zugegeben, und das Ganze wird in einem Nickel- oder Platintiegel 30 min lang auf 1100° C gehalten. Nach dem Abkühlen wird wieder gemörsert und mit der gleichen Menge Graphitpulver vermischt. Die Probe wird im Gleichstrombogen anodisch bei 8 Amp. Stromstärke abgebrannt. Die Graphitanode hat einen Außendurchmesser von 6 mm und besitzt zur Aufnahme der Probe eine Bohrung von 3 mm ⌀ und 3 mm Tiefe. Der Elektrodenabstand beträgt 4 mm. Die Verff. belichten die Platte nach einer Einbrennzeit von 10 sec. Ausgemessen wird die Intensität der Lithiumlinie 3232 Å und als Bezugslinie dient die Silberlinie 3280 Å, die ungefähr das gleiche Anregungspotential besitzt. Die Untersuchungen werden mit einem großen Hilger-Quarzprismenspektrographen bei einer Spaltbreite von 25 μ durchgeführt. Nach dieser Methode können Lithiumgehalte von 0,2—10% mit einer Reproduzierbarkeit von 4—10% relativ bestimmt werden. Die Übereinstimmung mit flammenphotometrisch gefundenen Werten ist gut.

[1] Bull. Soc. chim. Belgique **67**, 171—184 (1958). Freie Univ. Brüssel (Belgien).
F. Rosendahl

Über die colorimetrische Thalliumbestimmung mit Brillantgrün in Gesteinen und Erzen berichtet N. T. Voskresenskaja[1] im Anschluß an ihre bereits früher veröffentlichten Untersuchungen des Bestimmungsverfahrens[2]. Die Bestimmung erfolgt in 0,1 n salzsaurer Lösung, da (der früher verwendete) Bromwasserstoff langsam mit Brillantgrün reagiert. Bei Thalliumkonzentrationen von 0,03—0,5 μg/ml wird empfohlen, visuell zu colorimetrieren, da man dann weniger organisches Lösungsmittel benötigt. In Lösungen mit 0,5—1,0 μg Tl/ml kann man visuell oder photometrisch arbeiten, für den Konzentrationsbereich 1,0—5,0 μg Tl/ml eignet sich nur das photometrische Verfahren. Beim Aufschluß der Erze und Gesteine gehen mehr als 10% des Thalliumgehaltes verloren, wenn man mit Soda aufschließt. Diese Verluste treten beim sauren Aufschluß, wie mit radioaktivem ^{204}Tl nachgewiesen wurde, nicht auf. — *Analysengang.* Man versetzt 1—2 g des Gesteins in einer Platinschale mit 5 ml konz. Flußsäure, verdampft zur Trockne und wiederholt diese Operation noch zweimal, wobei man beim letzten Mal 1 ml konz. Schwefelsäure zusetzt und bis zum Verschwinden der H_2SO_4-Nebel erhitzt. Den trockenen Rückstand nimmt man mit 10 ml heißem Wasser auf, versetzt die Lösung mit 5 ml konz. Bromwasserstoffsäure und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand befeuchtet man mit konz. Bromwasserstoffsäure, die mit Brom gesättigt ist, raucht ab und wiederholt diese Operation. Der noch feuchte Rückstand wird in 20—25 ml 1 n Bromwasserstoffsäure gelöst, die mit Brom gesättigt ist. Nach dem Abkühlen schüttelt man zweimal mit je dem gleichen Volumen Äther aus, der mit 1 n Bromwasserstoffsäure gesättigt worden ist. Die vereinigten ätherischen Extrakte wäscht man mit 2—3 ml 1 n Bromwasserstoffsäure, destilliert dann den Äther ab und verdampft nach Zugabe von 1—2 ml Salzsäure (D 1,19) sowie 2 ml Bromwasser zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit 3 ml 1 n Salzsäure und 2 ml Bromwasser auf, verkocht das Brom, versetzt die abgekühlte Lösung mit 15—20 Tr. 0,01%iger wäßriger Brillantgrünlösung, füllt mit Wasser auf 25 ml auf und schüttelt um. Dann versetzt man mit 3—10 ml Amylacetat, schüttelt gut durch und colorimetriert nach 20—30 min visuell oder photometrisch mit Rotfilter. Entsprechend werden die Standardlösungen hergestellt. — Bei der Analyse einiger Mineralien, besonders bei Galenit, ist es erforderlich, das Thallium von Blei zu trennen. Das Blei wird als Sulfat gefällt. Wie mit ^{204}Tl nachgewiesen wurde, werden dabei nur unwesentliche

Spuren von Thallium mitgerissen. Nach dem Aufschluß des Galenits in Königswasser verdampft man den Säureüberschuß, gibt zum Rückstand 5 ml konz. Schwefelsäure, raucht ab, nimmt den noch feuchten Rückstand mit 50 ml Wasser auf und kocht. Nach dem Absetzen des Niederschlages filtriert man, wäscht das Bleisulfat mit heißer 2%iger Schwefelsäure nach, dampft das Filtrat zur Trockne ein, führt in die Bromide über und extrahiert das Thallium wie oben.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 395—398 (1958) [Russisch]. Lomonosov-Univ. Moskau. — [2] Voskresenskaja, N. T.: Ž. anal. Chim. **11**, 585 (1956); vgl. diese Z. **157**, 357 (1957). K. Hertzog

Arbeitsvorschriften zur raschen colorimetrischen oder flammenphotometrischen Bestimmung von Fe, Mn, SiO_2, P, CaO, MgO, Al_2O_3, TiO_2, Cu, Cr und Pb in Erzen und ähnlichen Stoffen aus einer einzigen Einwaage nach Aufschließen mit Borax werden von A. Neuberger, E. Schöffmann und K. Herkenhoff[1] gegeben. — *Ausführung.* Man schmelzt 0,25 g der Probe 15 min mit 2 g Borax im Platintiegel und löst mit 100 ml Salpetersäure (1 + 9), gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Wasserstoffperoxyd, welches anschließend verkocht wird. Bei schwefel-, kohle- und metallhaltigen Stoffen kleidet man den Tiegel vorher mit 2 g Boraxschmelze aus. Die Lösung verdünnt man im Meßkolben auf 250 ml. — *Eisen.* Man verdünnt 20 ml obiger Probenlösung im Meßkolben auf 250 ml, versetzt 10 ml davon mit 10 ml einer täglich frisch zu bereitenden Lösung von 100 g Ascorbinsäure in 1 l Wasser und nach 10 sec mit 10 ml Pufferlösung (120 g Natriumacetat + 300 ml Eisessig im Liter; p_H 3,7—3,8) und 10 ml o-Phenanthrolinlösung (2 g/l), verdünnt im Meßkolben auf 100 ml und mißt die Extinktion in einer 2 cm-Zelle mit Quecksilberlicht und Filter Hg 546. — *Mangan.* Je nach dem Mangangehalt (0—30%) versetzt man 20—5 ml der Probenlösung mit 10 ml $AgNO_3$-Lösung (8,5 g/l Salpetersäure, D 1,2) und 2 ml Ammoniumperoxydisulfatlösung (500 g/l), erwärmt 3 min auf 95° C, verdünnt nach dem Abkühlen im Meßkolben auf 100 ml und mißt die Extinktion mit Hg-Filter 546 entweder in einer 1 cm-Zelle (> 5% Mn) oder 2 cm-Zelle (< 5% Mn). — *Siliciumdioxyd.* Zu 10 ml der Probenlösung gibt man 5 ml Ammoniummolybdatlösung (120 g/l) und nach 5 min 10 ml Schwefelsäure (1 + 3), verdünnt im Meßkolben auf 100 ml und mißt die Lichtabsorption innerhalb 10 min mit Hg-Filter 436 in einer 5 cm-Zelle (< 10% SiO_2) oder 3 cm-Zelle (10—15% SiO_2). — *Phosphor.* Zu 25 ml der Probenlösung gibt man 5 ml Salpetersäure (D 1,2 bei 20° C eingestellt), 5 ml NaF-Lösung (30 g/l), 5 ml Ammoniummolybdatlösung (120 g/l) und 0,25 ml Ammoniumvanadatlösung (12,5 g in 300 ml H_2O + 100 ml Salpetersäure [D 1,4] gelöst und auf 500 ml verdünnt), füllt im Meßkolben mit Wasser auf 50 ml auf und mißt nach 3 min die Extinktion mit Hg-Filter 436 in 5 cm-Zellen (< 0,5% P) oder 3 cm-Zellen (0,5—2% P). — *Aluminiumoxyd.* 20 ml der Probenlösung verdünnt man im Meßkolben auf 100 ml, pipettiert davon je nach dem Al_2O_3-Gehalt (5—20%) 20—5 ml in einen 250 ml-Meßkolben, fügt 1 Tr. 80%ige Thioglykolsäure, 3 ml Eriochromcyaninlösung (0,5 g in 100 ml, mindestens 1 Std alt) und 50 ml Pufferlösung (278 g Ammoniumacetat und 109 g Natriumacetat, getrennt in Wasser gelöst, zusammengegeben und zum Liter aufgefüllt; nach dem Verdünnen 1 : 5 muß der p_H-Wert 6 betragen) hinzu und füllt zur Marke auf. Übersteigt der TiO_2-Gehalt der Probe 0,5%, so muß der Blindlösung die entsprechende Menge TiO_2 zugesetzt werden. Die Extinktion mißt man nach 15 min mit Hg-Filter 546 in 1 cm-Küvetten. — *Titandioxyd.* Je 2mal 25 ml der Probenlösung versetzt man mit je 2 ml Phosphorsäure (D 1,7) und gibt zur einen Lösung noch 0,5 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung, verdünnt auf 50 ml und mißt die Lichtabsorption der beiden Lösungen gegeneinander mit Hg-Filter 405 in 3 cm-Küvetten (< 5% TiO_2) oder 1 cm-Küvetten (> 5% TiO_2). — *Kupfer.* 2mal 25 ml der Probenlösung versetzt man mit je 30 ml der bei Eisen

beschriebenen Pufferlösung, gibt zu einer Mischung 40 ml einer Lösung von Rubeanwasserstoff (0,1 g in 20 ml Äthanol, mit einer Lösung von 0,2 g Gummi arabicum in wenig Wasser vermischt und zum Liter verdünnt) und verdünnt auf 100 ml. Die Lichtabsorption der beiden Lösungen wird in 5 cm-Zellen mit Filter Hg 578 gegeneinander gemessen. — Von der Rubeanwasserstofflösung bestimmt man alle 3 Tage den Blindwert auf die gleiche Weise. — *Blei.* 20 ml ($< 0{,}1\%$ Pb) oder 10 ml (0,1 bis $0{,}5\%$ Pb) der Probenlösung versetzt man mit 15 ml einer auf 100 ml verdünnter Lösung von 20 g NaCl und 10 ml 24%igen Hydrazinhydratlösung in 70 ml 1 n Salzsäure und mit 15 ml einer auf 100 ml verdünnter Lösung von 20 g $KHCO_3$ + 5 g KCN + 5 g Kaliumnatriumtartrat + 20 ml Ammoniak (D 0,91), ferner mit 20 ml Dithizonlösung (30 mg in 100 ml Chloroform; 10 ml davon mit Chloroform auf 200 ml gebracht), verdünnt mit Wasser auf etwa 100 ml und schüttelt 3 min. Die Extinktion in der Chloroformschicht mißt man in 1 cm-Küvetten mit einer Glühlampe und Filter S 53. — *Chrom.* Man gibt zu 25 ml der Probenlösung 10 ml Salpetersäure (D 1,4) und 10 ml $NaClO_3$-Lösung (30 g/100 ml), kocht 5 min, verdünnt auf 100 ml, gibt zu 10 ml davon 25 ml Pufferlösung (0,343 g Glykokoll + 0,257 g NaCl + 75,5 ml 1 n Salzsäure + 20 ml Phosphorsäure [D 1,7] im Liter), 20 ml NaF-Lösung (30 g/l) und 1 ml Diphenylcarbazidlösung (0,25 g in 25 ml Aceton). Nach 2 min verdünnt man im Meßkolben auf 100 ml und mißt die Extinktion mit Hg-Filter 546 in 3 cm-Zellen. — Zur *flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium- und Magnesiumoxyd* versetzt man 10 ml der Probenlösung mit 10 ml $SrCl_2$-Lösung (125 g/l) und mißt dann die Emissionen in der Reihenfolge Eichlösung mit höherem Gehalt, Eichlösung mit niedrigerem Gehalt, Analysenlösung und nochmals Eichlösung mit höherem Gehalt bei 422,7 mμ (Ca) oder 285,2 mμ (Mg) bei einer Spaltbreite von 0,01 mm bzw. 0,1 mm Sauerstoffdruck 0,7 atü, Wasserstoffdruck 0,35 atü. Zur Darstellung der Eichlösungen löst man 0,05 g reines Eisen in Salpetersäure, bringt zur Trockne, nimmt mit 40 ml Salpetersäure (D 1,4) auf, gibt die Lösung in einen 1000 ml-Meßkolben, in dem sich 8 g wasserfreier Borax befinden, löst mit Wasser und gibt je nach dem Gehalt der Analysenprobe verschiedene Mengen von Ca- oder Mg-Stammlösungen (1 mg CaO/l bzw. 1 mg MgO/l) hinzu. — Alle Messungen werden gegen Blindlösungen der Reagentien durchgeführt, die genau so behandelt werden wie die Probenlösung. Die Werte kann man Eichkurven entnehmen. Als Eichsubstanzen dienen: Fe_2O_3, Mangan(II)-nitrat (aus spektralreinem Mn), Silicatlösung (Aufschluß von spektralreinem SiO_2 mit Na_2CO_3), Na_2HPO_4, Aluminiumnitratlösung (aus spektralreinem Al + Natronlauge, mit Salpetersäure angesäuert), Titanlösung (TiO_2 mit Borax aufgeschlossen), $CuCl_2$, PbO_2 und $CrCl_3$-Lösung (K_2CrO_4 + SO_2). — Enthalten die Proben wesentlich mehr oder weniger an den einzelnen Substanzen, so werden die zu verwendenden Mengen entsprechend abgeändert.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 547—552 (1958). Chem.-Metallurg. Versuchsanst., Niederrhein. Hütte AG, Duisburg. G. Denk

Über den Nachweis organischer Verbindungen in marinen Ablagerungen berichtet M. A. Plunkett[1]. Die Sedimentsproben werden einem Extraktionsverfahren unterworfen und die Extrakte papierchromatographisch untersucht. — *Ausführung.* 15—20 g der zu prüfenden Sedimente wurden nacheinander mit Äthyläther, heißem Wasser und 70%igem Äthanol extrahiert. Der Rückstand wurde durch Kochen mit 6 n Salzsäure hydrolysiert. Der Äthanol- und der Salzsäureauszug wurde mit einem Kationenaustauscher, der mit Dowex-50 beschickt ist, behandelt. Die erhaltenen Lösungen wurden im Vakuumverdampfer eingedampft und die Rückstände in Wasser gelöst. Der wäßrige Auszug wurde ebenfalls eingedampft und nach dem Aufnehmen mit Wasser mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Der Rückstand aus dem Äthanolauszug wurde papierchromatographisch mit einem Gemisch von n-Butanol-Essigsäure-Wasser (4 : 1 : 5) als Laufflüssigkeit

untersucht. Die Laufzeiten betrugen bis zu 72 Std. Mit Triphenyltetrazoliumchlorid, Benzidin, Orcin und Naphthoresorcin konnten 6 *Zucker* identifiziert werden. Der Rückstand der Salzsäureextraktion wurde unter Verwendung mehrerer bekannter Laufflüssigkeiten papierchromatographisch auf *Aminosäuren* mit Ninhydrin als Reagens untersucht. 8 Aminosäuren konnten auf Grund ihrer R_f-Werte nachgewiesen werden. Im wäßrigen Extrakt konnten 7 *organische Säuren* identifiziert werden. Der Ätherauszug diente gesonderten Untersuchungen.

[1] Deep-Sea Res. **4**, 259—262 (1957). Oceanographic Institution, Woods Hole, Mass. (USA). H. Zimmer

Über die Bestimmung von Chlorophyllderivaten in marinen Ablagerungen berichten W. L. Orr und J. R. Grady[1]. Den aus verschiedenen Gewässern und Wassertiefen entnommenen Proben wird der Farbstoff durch ein Extraktionsverfahren entzogen, im Chloroformauszug bei etwa 668 mμ photometrisch bestimmt und als Pheophytin A berechnet. — *Ausführung.* 10—200 g Sedimente werden mit 100—300 ml Aceton versetzt und 5—8 min elektrisch kräftig gerührt und dann filtriert. Diese Operation wird dreimal wiederholt und die Acetonauszüge werden vereinigt. Es werden 80 ml Chloroform sowie 3 l Wasser zugesetzt und gut durchgemischt. Nach 60—90 min wird die Aceton-Wasserschicht dekantiert und nochmals 2—3 l Wasser zugegeben und gemischt. Nachdem sich die Schichten entmischt haben, wird die Chloroformphase abgelassen und das Wasser-Acetongemisch verworfen. Das Chloroform wird zweimal mit 900 ml Wasser ausgewaschen und dann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der Chloroformauszug wird abgetrennt und auf 100 ml aufgefüllt. Die Absorption eines aliquoten Teiles wird bei etwa 668 mμ gemessen. Die gesamte Extraktion ist in einem halbverdunkelten Raum vorzunehmen. Zur Eichung wird Pheophytin A durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Standardlösung von Chlorophyll A in Äthyläther dargestellt. Nach diesem Verfahren werden 97—98% der grünen Pigmente erfaßt.

[1] Deep-Sea Res. **4**, 263—271 (1957). Univ. South. Calif. (USA). H. Zimmer

Die spektralanalytische Bestimmung von Calcium und Silicium in Hochofenschlacken führt R. I. Petuchova[1] mit dem Steelometer durch. Als Analysenlinien dienen Ca 6439,07/Zn 6362,35 Å, Ca 5270,28/Cu 5292,52 Å und Si 6346/Zn 6362 Å. 0,1 g der Schlacke, 1 g Elektrolytkupfer und 0,03 g Zinkoxyd werden im Achatmörser sorgfältig gemischt und zu Tabletten gepreßt. Als Gegenelektrode dient eine dachförmig abgeschrägte Kupferelektrode mit einer Arbeitsfläche von 2×5 mm^2. Betriebsdaten: $C = 0{,}01$ μF, $L = 0{,}01$ mH, $U = 220$ V, $I = 2{,}8—3$ A, Elektrodenabstand 3 mm, Vorfunkzeit für Silicium 1 min, für Calcium 2 min. Der Fehler überschreitet nicht 2% abs.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 463 (1958) [Russisch]. Metallurg. Kombinat, Belorec (UdSSR). H. Wunderlich

Für die polarographische Schnellbestimmung von Mangan in Ferromangan und in Manganschlacke haben T. Dōno, K. Morinaga, T. Nomura und G. Nakagawa[1] eingehend die Abhängigkeit des Polarogramms in Pyrophosphatlösung nach I. M. Kolthoff und J. I. Watters[2] vom p_H-Wert, vom Maximumunterdrücker und vom Gehalt an störenden Begleitelementen untersucht. In 0,3 m Pyrophosphatlösung ist die Analyse danach unbeeinflußt vom Gehalt an Ni, Co, Cu, Zn, Pb. Gute Proportionalität zur Stufenhöhe wird im p_H-Bereich 2,5—3,4 festgestellt (50 mg Mn/100 ml). Mit steigendem p_H-Wert verliert sich der Einfluß des Eisengehalts auf das Polarogramm. Cl, Cr und V verfälschen die Analysenergebnisse.

[1] Jap. Analyst **7**, 25—28 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Nogaya Inst. Technol. (Japan). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 8 (1943). K. Cruse

Bestimmung des Gehalts an freier Schwefelsäure in Kesselablagerungen. Auf den Heizflächen von Dampfkesseln, Dampferhitzern, Wasserekonomisern und Lufterhitzern bilden sich bei Heizung mit schwefelhaltigen Brennstoffen Ablagerungen, die neben Eisen-, Aluminium-, Calcium- und Natriumsulfat auch freie Schwefelsäure enthalten (daneben auch Eisen- und Aluminiumoxyde, Silicate usw.). Die freie Schwefelsäure kann nicht mit Wasser aufgenommen werden, da aus den hydrolysierenden Sulfaten weitere Schwefelsäure entstehen würde. Deshalb empfehlen Ju. M. Kostrikin und V. A. Rumjanceva[1] die Extraktion mit trockenem n-Butylalkohol. — *Arbeitsweise.* 0,5—1 g der feingepulverten Probe werden in einem trockenen 100—150 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 20—25 ml reinem, wasserfreiem Butylalkohol kräftig geschüttelt. Das Schütteln wiederholt man während 30—40 min des öfteren (praktisch ist schon nach 10 min die gesamte Schwefelsäure extrahiert). Dann filtriert man durch ein trocknes Filter in einen trocknen Kolben, den man vorher mit reinem Butanol ausgespült hat, wäscht 2—3 mal mit Butanol, überträgt die Filtrate in einen Scheidetrichter und schüttelt hier 3 mal mit 60—70 ml Wasser aus. In den vereinigten wäßrigen Phasen titriert man die freie Säure mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylorange. Je nach der Einwaage können noch 0,08 bis 0,04% freie Schwefelsäure erfaßt werden, der absolute Fehler übersteigt nicht 0,1%.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 416—418 (1958) [Russisch]. Allunions-Wärmetechn. Wiss. Forsch.-Inst. „F. E. Dzeržinski". K. Hertzog

Glas. F. Hegemann und L. Süss[1] berichten über die *flammenspektrometrische Bestimmung von Natrium in aluminiumreichen Gläsern.* Da beim einmaligen Aufschluß Al-reicher Gläser mit Flußsäure-Oxalsäure eine schwer lösliche Na-Al-F-Verbindung im Rückstand bleibt, wird durch wiederholte Behandlung mit Oxalsäure diese Verbindung zerstört und das gesamte Na in lösliche Form übergeführt. — *Arbeitsvorschrift. Aufschluß.* Etwa 125 mg feingepulvertes Glas werden in einer Platinschale mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet, mit 10 ml 40%iger Flußsäure unter Rühren mit einem Platindraht auf dem Wasserbad eingedampft und 20 min mit einer 250 W-Infrarotlampe aus 20 cm Entfernung von oben bestrahlt. Den Rückstand nimmt man in 20 ml heißem Wasser auf, erhitzt kurz zum Sieden und dampft nach Zusatz von 1 g Oxalsäure wieder ein. Durch Bestrahlung mit der Lampe wird die überschüssige Oxalsäure aus dem Rückstand entfernt. Bei Al_2O_3-Gehalten von 3—4,5% wird diese Operation einmal, bei Gehalten bis 10% zweimal wiederholt. Man kocht den Aufschluß unter Rühren auf, läßt erkalten und dekantiert und filtriert durch ein engporiges Filter in einen 500 ml-Meßkolben. Die Na-Konzentration der Endlösung soll nicht über 5 mg Na_2O/100 ml liegen. Der Rückstand wird noch 4 mal ausgekocht, schließlich mit 20 ml Wasser auf das Filter gespült und dort noch einmal ausgewaschen. Nach Zusatz von 50 ml 5%iger $BaCl_2 \cdot 2H_2O$-Lösung wird bei 20° C zur Marke aufgefüllt. — *Bestimmung.* Man stellt mit einer Standardlösung, die auch zur Aufstellung einer Eichkurve benutzt wird und den gleichen Bariumchloridgehalt wie die Probelösung haben soll, das Flammenphotometer ein, mißt anschließend die Probelösung und liest den Na-Gehalt aus der Eichkurve ab. Die Genauigkeit beträgt hier nur $\pm$ 1%, da die übrigen Bestandteile der Lösung praktisch nicht berücksichtigt werden können. Die genaue Na-Bestimmung erfolgt mit zwei Eingabelungslösungen (E_1 und E_2), die man sich so herstellt, daß ihre Na-Konzentrationen die der Probelösung eng einschließen. Der Intensitätsunterschied $I_2 - I_1$ soll etwa 2—3 Skalenteile betragen. Außerdem werden diesen beiden Lösungen die übrigen Bestandteile der Probelösung in etwa gleicher Menge zugesetzt. Aus den in den Reihenfolgen E_1, Probe, E_2 (steigende Konzentration) und umgekehrt E_2, Probe, E_1 (fallende Konzentration)

gemessenen Intensitäten errechnet sich die Konzentration der Probelösung nach $c_x = c_1 + \frac{I_x - I_1}{I_2 - I_1}(c_2 - c_1)$. [Vgl. das folgende Referat.] Bei jeder Lösung nimmt man 10 Einzelablesungen im Abstand von 3 sec vor. — Der Zeitbedarf der Methode beträgt mit Aufschluß etwa 3 Std. Das Verfahren ist besonders zu empfehlen, wenn Proben sehr unterschiedlicher Zusammensetzung auf ihre Na-Gehalte untersucht und genaue, um $\pm$ 0,5% des Gehaltes liegende Ergebnisse erzielt werden sollen.

[1] Glastechn. Ber. **31**, 185—188 (1958). Mineralog. Inst., T. H. München und Staatl. Forsch.-Inst. Angew. Mineralogie, Regensburg. MARGOT ZIMMERMANN

Flammenspektrometrische Bestimmung von Aluminium im Glas. F. HEGEMANN, W. HERT und W. SCHMIDT[1] untersuchen den Einfluß von organischen Zusatzstoffen auf die Lichtanregung von Al in der Flamme und finden, daß insbesondere n-Butanol die Intensität des ausgestrahlten Lichtes soweit zu steigern vermag, daß eine flammenspektrometrische Al-Bestimmung möglich wird. Die besten Ergebnisse erhält man bei einem Zusatz von 4 ml n-Butanol auf 100 ml Lösung. Der Al-Gehalt soll zwischen 3—9 mg Al_2O_3/100 ml liegen. Die Bestimmung wird von H^+, Na^+, K^+, Ca^{2+} und Fe^{3+} gestört. Aluminium wird gemeinsam mit dem Eisen mit Ammoniak von den Alkalien und Erdalkalien abgetrennt. Fe darf nur bis zu einem Verhältnis von $Fe_2O_3 : Al_2O_3 = 1 : 15$ vorhanden sein. — *Arbeitsvorschrift.* 500 mg der feinpulverisierten, bei 110° C getrockneten Glasprobe werden in einer Platinschale mit 25 ml 40%iger Flußsäure und 3—4 ml 60%iger Perchlorsäure abgeraucht. Man löst den Rückstand vollständig in 18%iger Salzsäure, fällt Al und Fe mit Ammoniak, filtriert und wäscht kurz aus. Der Niederschlag wird in 20 ml 18%iger Salzsäure vom Filter gelöst und in einen 500 ml-Meßkolben übergeführt. Man setzt 20 ml n-Butanol zu und füllt zur Marke auf. Die Bestimmung wird nach dem Eingabelungsverfahren vorgenommen. An Hand einer Eichkurve ermittelt man den ungefähren Gehalt und wählt danach aus 6 Eichlösungen mit 32, 36, 40, 44, 48 und 52 mg Al_2O_3 und je 40 ml 18%iger Salzsäure und n-Butanol je Liter die passenden Eingabelungslösungen aus. Die Lösungen werden vermessen, und die unbekannte Konzentration (c_x) wird nach der Formel $c_x = c_1 + \frac{I_x - I_1}{I_2 - I_1}(c_2 - c_1)$ errechnet. (c_1 = Konzentration der unteren Eingabelungslösung, I_1 = deren Intensität, c_2 = Konzentration der oberen Eingabelungslösung, I_2 = deren Intensität, I_x = Intensität der Probenlösung.)

[1] Glastechn. Ber. **31**, 81—84 (1958). Mineralog. Inst., T. H. München und Staatl. Forsch.-Inst. angew. Mineralogie, Regensburg. MARGOT ZIMMERMANN

Lithium und Natrium in Laugen bestimmt V. S. KOMISSARENKO[1] spektralanalytisch mit Hilfe des Wechselstrombogens (Stromstärke 2,5 A) unter Verwendung von Kohleelektroden (30 × 6 mm). Als innerer Standard dient eine Lösung von 1 g Zinnchlorid in 200 ml Kalilauge der Dichte 1,19. Von dieser Lösung werden zu je 10 ml der zu analysierenden Lösung und der Standardlösung für die Lithiumbestimmung 1 ml und für die Natriumbestimmung 10 ml zugesetzt. Analysenlinien sind: Li 3232,61/Sn 3175,02 und Na 3302,32/99—Sn 3262,33 Å. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich bestimmen: 1—16 g Lithium in 1 l 19%iger Natronlauge, 2—30 g Lithium in 1 l 25%iger Kalilauge und 1,5—20% Natrium in Kalilauge. Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichdiagrammen und ergibt einen mittleren quadratischen Fehler von $\pm$ 11%.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 462—463 (1958) [Russisch]. Alkali-Akkumulatorenwerk, Saratov (UdSSR). H. WUNDERLICH

Zur polarographischen Bestimmung von Eisenspuren in analytisch reinem Natriumchlorid, Kalium- oder Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat verwenden K. SUGIHARA und T. SAITO[1] folgende *Vorschrift.* Eisenmengen von 25 bis 125 μg in etwa 200 ml 30%iger Natriumchloridlösung werden zusammen mit 8 mg in konz. Salpetersäure gelöstem Aluminium gefällt. Der Niederschlag wird mit Grundlösung (2 m an Kaliumhydroxyd und 0,1 m an Mannit) gemischt und direkt polarographiert (t = etwa 7 sec). Die Höhe der ersten Stufe wird ausgewertet. Sie ist unbeeinflußt von den üblichen Begleitmetallen. Eichanalysen ergeben Eisenausbeuten von 97 $\pm$ 2%.

[1] Jap. Analyst **7**, 1—4 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Ind. Res. Inst. Osaka (Japan). K. CRUSE

Zur Bestimmung des aktiven Chlors in Chlorkalk beschreibt G. V. ZAVAROV[1] ein elektrometrisches Titrationsverfahren mit Arsenitlösung an polarisierten Elektroden. Der Endpunkt der Titration wird an der Depolarisation der Elektroden durch den Überschuß an Arsenit erkannt. Als Anode dient ein platinierter Platindraht, als Kathode ein Wolframdraht. — *Arbeitsweise.* 7,1 g des Chlorkalks werden mit wenig Wasser verrieben, in einen 500 ml-Meßkolben gespült und mit Wasser aufgefüllt. Nach dem Durchmischen nimmt man 25 ml zur Bestimmung in das Titrationsgefäß ab. Dieses (ein Becherglas von 100 mm Höhe und 50 mm ⌀) enthält den Elektrodenhalter mit den Elektroden, den Rührer und ein Reagensglas (10 mm ⌀), dessen Boden eine 2 mm-Öffnung hat. Durch diese Öffnung im Reagensglasboden dringt ein Teil der Probelösung, der zunächst nicht mittitriert wird. Diese Anordnung gestattet es, die Arsenitlösung mit großer Geschwindigkeit einfließen zu lassen, ohne daß man übertitriert. Zuerst gibt man 5—10 ml der Arsenitlösung, welche 20 g Natriumhydrogencarbonat im Liter enthält (und Phenolphthalein nicht röten darf), hinzu und verringert die Spannung von 2,5—3 V auf 0,7—1 V, wobei das Galvanometer stromlos wird. Dann gibt man weiter Arsenitlösung dazu, bis das Galvanometer ausschlägt. Man nimmt das Reagensglas mit der nicht titrierten Lösung heraus, spült es gut aus und ab und titriert dann tropfenweise bis zum Endpunkt weiter.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 681—682 (1958) [Russisch]. Chem. Werk Černorečensk. H. NIESWAND

Bestimmung von Cer in Präparaten von Lanthan, Neodym und Praseodym. B. M. DOBKINA und T. M. MALJUTINA[1] stellen fest, daß die UV-spektrophotometrische Bestimmung des Cers nach der Peroxydmethode von G. TELEP und D. F. BOLTZ[2] auch in Gegenwart größerer Mengen Lanthan, Neodym oder Praseodym durchführbar ist. Cergehalte von etwa 0,01% lassen sich in den Oxyden von La, Nd oder Pr noch zuverlässig bestimmen. Der Fehler beträgt etwa 2—3%. — *Analysengang.* Man behandelt 0,025—0,05 g des zu untersuchenden Oxyds oder Salzes mit 10 ml 6 n Salzsäure, dampft die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein und wiederholt dieses nochmal. Der Rückstand wird in einem 25 ml-Meßkolben in 5 ml Salzsäure gelöst. Zur Lösung läßt man unter ununterbrochenem Schütteln 12,5 ml 80%ige Kaliumcarbonatlösung zutropfen, verdünnt mit Wasser auf etwa 24 ml, versetzt mit 5—6 Tr. 3%iger Wasserstoffperoxydlösung und füllt auf. Nach 5—10 min mißt man die optische Dichte bei 304 mμ in einer 1 cm-Quarzküvette. Zur Aufnahme einer Eichkurve dient eine aus $Ce(NO_3)_3$ durch Abrauchen mit Salzsäure gewonnene $CeCl_3$-Lösung mit einem Gehalt von etwa 0,5 mg Ce/ml. Die genaue Gehaltsbestimmung erfolgt gravimetrisch.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 390—392 (1958) [Russisch]. Staatl. Inst. f. seltene Metalle. — [2] Analyt. Chemistry **25**, 971 (1953); vgl. diese Z. **142**, 385 (1954). K. HERTZOG

Spuren von Molybdän und Wolfram in Titanweiß können nach L. G. STONHILL[1] spektralphotometrisch nacheinander mit Dithiol bestimmt werden. Zur *Bestimmung des Molybdäns* werden 1 g Pigment mit 1,5 g Soda im Platintiegel aufgeschlossen; der Aufschluß wird im Glasmörser fein gerieben und nach Überführung in eine 100 ml-Weithalsflasche mit 15 ml kalter konz. Salzsäure versetzt. Man läßt über Nacht stehen, setzt dann 15 ml Wasser hinzu und erwärmt bis zur vollständigen Lösung. Nach dem Abkühlen leitet man 2 min SO_2 ein, überführt in einen 100 ml-Schüttelzylinder, fügt 25 ml Dithiollösung (0,1 g Dithiol in 100 ml n-Amylacetat) hinzu und schüttelt 1 min. Die wäßrige Phase wird für die nachfolgende Wolframbestimmung aufgehoben. Die organische Phase filtriert man in eine 4 cm-Küvette und mißt die Extinktion bei 670 mμ gegen Amylacetat. — Für die *Wolframbestimmung* gibt man ein Viertel der wäßrigen Phase in einen 50 ml-Schütteltrichter und fügt 1 ml Zinn(II)-chloridlösung (20 g $SnCl_2 \cdot H_2O$ in 100 ml konz. Salzsäure) sowie das gleiche Volumen wie die wäßrige Phase an konz. Salzsäure hinzu. Nach Zugabe von 20 ml Dithiollösung wird im Wasserbad auf 50° C erwärmt und 5 min kräftig geschüttelt. Erwärmen und Schütteln wird dreimal wiederholt. Die wäßrige Phase wird verworfen und der organische Extrakt in einen 50 ml-Meßkolben abgelassen. Man füllt mit Amylacetat bis zur Marke auf, filtriert die Lösung in 4 cm-Küvetten und mißt die Absorption bei 640 mμ gegen reines Amylacetat. — Weiterhin enthält die Arbeit noch Angaben über die bekannten *Chrom- und Vanadiumbestimmungen* mit *Diphenylcarbazid* (nach Oxydation mit Natriumbismutat-Silbersulfat) bzw. die *potentiometrische Mikrotitration mit Eisen(II)-sulfat* (nach Oxydation mit Permanganat, Zerstören des Überschusses mit Nitrit und des Nitritüberschusses mit Harnstoff).

[1] Chemist-Analyst **47**, 68—69 (1958). Eldorado Mining and Refining Ltd, Ottawa, Ont. (Canada). H. SPECKER

Über ein Verfahren zur Bestimmung von Phosphorsäure in Superphosphaten mit Hilfe von Ionenaustauschern berichtet I. G. LAKOMKIN[1]. Man läßt die zu untersuchende Lösung durch einen Kationenaustauscher in der Na-Form laufen und neutralisiert das Filtrat. Bei der Titration der Phosphorsäure nach Fällung mit Bariumsalz (Bildung von tert. Bariumphosphat) erhält man unsichere Werte, da ein Teil der Phosphorsäure im nebenbei entstandenen Bariumsulfat als saures Salz vorliegt und nicht erfaßt wird. Es wird deshalb vorgeschlagen, das Bariumsalz durch Bleisalz [Fällung als $Pb_3(PO_4)_2$] zu ersetzen. — *Analysengang.* Man kocht die Einwaage von 2,5 g Superphosphat über kleiner Flamme 20—30 min mit 50 ml 10%iger Salzsäure und füllt nach dem Abkühlen mit Wasser auf 250 ml auf. In einer Abnahme von 100 ml des Filtrates neutralisiert man den Säureüberschuß mit 2 n Natronlauge bis eine schwache Trübung erscheint, die man mit einigen Tropfen 2 n Salzsäure wieder zum Verschwinden bringt, verdünnt mit Wasser auf etwa 250 ml und gibt die Lösung durch den Na-Kationiten mit einer Geschwindigkeit von 3—4 Tr. in der Sekunde. Man sammelt die Lösung in einem 500 ml-Meßkolben und wäscht die Austauschersäule solange mit Wasser, bis der Meßkolben gerade aufgefüllt ist. 100 ml der Lösung dienen zur Sulfatbestimmung nach der Benzidinmethode. Zur Phosphatbestimmung nimmt man ebenfalls 100 ml ab, versetzt sie mit 3 g reinem NaCl sowie 1—2 Tr. Methylorange und neutralisiert mit 2 n NaOH bis zum Umschlag nach Gelb. Dann gibt man 7—8 Tr. Phenolphthaleinlösung dazu und titriert mit 0,1 n Natronlauge auf schwache Rosafärbung. Man liest die Bürette ab, gibt zur Lösung 10—15 ml 1 n Bleinitratlösung und titriert mit 0,1 n Natronlauge bis zum Umschlag von Rosa nach Gelb. Der Umschlag ist auf dem weißen Niederschlag gut zu erkennen. Man kann auch einen Überschuß von einigen Tropfen Alkali mit 0,1 n Salzsäure zurücktitrieren.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 679—680 (1958) [Russisch]. Technol. Inst. „Lensovet", Leningrad. H. NIESWAND

Die spektrochemische Bestimmung von Niob und Titan in technischer Tantalsäure beschreiben K. JORDAN und K. PICARD[1]. Bei diesem Verfahren werden jeweils 1 g Oxydgemisch mit 250 mg spektralreinem Graphitpulver zu Tabletten verpreßt (50 kg/mm²) und mit einer kondensierten Niederspannungsentladung (250 V, 2640 μF, 5 mH) angeregt. Die Zündung des Funkens erfolgt durch Hochfrequenz mit einer Hilfselektrode. Als Analysenlinien dienen die Nioblinie 3098,47 Å und die Titan II-Linie 3017,19 Å; die Tantallinie 3098,0 Å dient als Bezugslinie. Nach dieser Methode können Nb und Ti in technischer Tantalsäure in den Bereichen von 2—20% Nb_2O_5 und 0,1—3% TiO_2 mit einem relativen Fehler von durchschnittlich 3% bzw. 4% bestimmt werden.

[1] Techn. Mitt. Krupp **15**, 203—207 (1957). F. SCHÄRTL

Über die colorimetrische Bestimmung von Selenspuren in Schwefelsäure berichten T. DANZUKA und K. UENO[1]. Selen kann mit *3,3'Diaminobenzidin* durch *Piaselenolbildung* bestimmt werden. Die Störung durch Sulfat wird durch Zusatz von Ammoniumchlorid eliminiert. — *Ausführung.* 1 g konz. Schwefelsäure oder eine äquivalente Sulfatmenge wird mit Wasser verdünnt und mit 5 n Natronlauge neutralisiert. Nach dem Zusatz von 30 ml 20%iger Ammoniumchloridlösung wird die Lösung auf 50 ml verdünnt und 2 ml 2,5 m Ameisensäure sowie 2 ml 0,5%ige 3,3'-Diaminobenzidintetrahydrochloridlösung werden zugegeben. Der p_H-Wert der Lösung soll 2—3 betragen und muß anderfalls mit 2,5 m Ameisensäure eingestellt werden. Nachdem die Lösung 3 Std gestanden hat, wird der p_H-Wert auf 6—7 mit 7 m Ammoniak gebracht und die Lösung mit 10 ml Toluol versetzt. Es wird 30 sec geschüttelt und die klare organische Phase abgelassen. Gegen einen Reagentienansatz mit selenfreier Schwefelsäure wird die Absorption bei 420 mμ gemessen und der Selengehalt einer Eichkurve entnommen. Bei genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen können 5—20 μg Selen/g Schwefelsäure mit einem Fehler von $\pm$ 2% bestimmt werden. Zu beachten ist, daß Selen im IV-wertigen Zustand vorliegen muß.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1370—1371 (1958). Dojindo & Co Ltd. Kumamoto (Japan). H. ZIMMER

Für die Bestimmung von Rhenium in molybdänhaltigen Produkten schlägt B. N. RANSKIJ[1] zwei Arbeitsweisen vor, die der Tatsache Rechnung tragen, daß Molybdän bei der colorimetrischen Rheniumbestimmung mit Rhodanid stört. Das eine Verfahren beruht auf der Bildung von Calciummolybdat und -perrhenat, von denen das Molybdat unlöslich ist; nach dem anderen wird Molybdän an Sulfokohle absorbiert, während Re durchläuft. — *Arbeitsweise. 1.* 1—2 g des zu untersuchenden Materials werden in einem Tiegel mit 3 g $Ca(OH)_2$ gemischt und mit einer gesätt. Calciumnitratlösung durchfeuchtet. Der Tiegelinhalt wird getrocknet, mit einer Schicht von $Ca(OH)_2$ bedeckt und 2—3 Std bei 600° C im Muffelofen geglüht, wobei man nach 1—1,5 Std den Inhalt gut durchmischt. Nach Abkühlung versetzt man die Masse mit 150 ml Wasser und 25 ml gesätt. Bromwasser, erhitzt 30—60 min, filtriert, bringt das Filtrat mit Schwefelsäure auf p_H 4,5—5,0 und bestimmt in einem aliquoten Teil das Rhenium colorimetrisch. *2.* Bei höheren Molybdängehalten läßt man die Lösung vom p_H-Wert 4,5—5,0 (etwa 100 ml) durch eine Säule (⌀ 30 mm) von Sulfokohle (Korngröße 1—2 mm, Schichthöhe etwa 50 mm) laufen. Die ersten 50 ml des Filtrats werden verworfen, der Rest kann zur colorimetrischen Bestimmung benutzt werden. Bei der Bestimmung von 10^{-3} bis 10^{-2}% Re beträgt die Genauigkeit 15—20%, bei 0,1% Re etwa 7—15%.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 803—804 (1958) [Russisch]. Balchašsker Kupferschmelzwerk. K. HERTZOG

Die Wasserbestimmung in flüssigem Fluorwasserstoff beschreiben N. S. Nikolaev und I. F. Alenčikova[1]. Die Einwaage des flüssigen Fluorwasserstoffs wird mit Kaliumbifluorid fixiert und mit wasserfreiem Methanol gemischt. Dann gibt man einen Überschuß von Fischer-Reagens hinzu und titriert diesen mit Standard-Methanol von bekanntem Wassergehalt zurück. Der Endpunkt wird elektrometrisch (Dead stop-Methode) bestimmt. Die Stromstärke wird mit Hilfe eines Rheostaten reguliert und beträgt 0,07—0,12 mA. Im Endpunkt erreicht die Stromstärke ein Minimum. — *Arbeitsweise.* Man bringt die Analysenprobe in ein vorher getrocknetes Kupfergefäß von 300—500 ml Inhalt. Von dort hebert man den flüssigen Fluorwasserstoff in ein zweites Gefäß und wägt ein. Die Einwaage von Kaliumbifluorid (1,5—5 g) und Fluorwasserstoff (0,2—0,6 g) gibt man in das Titrationsgefäß aus Teflon und vermischt gut. Man verschließt das Gefäß mit einem passenden Deckel, durch den die Büretten, die Platinelektroden und ein Rührer führen. Dann titriert man wie oben beschrieben und nimmt die Stromstärken auf. Der Fehler beträgt durchschnittlich $\pm$ 5% bei Gehalten von etwa 1% Wasser. Die Methode wird zur Wasserbestimmung von Bifluoriden und Elektrolyten von Fluorgeneratoren verwendet.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 418—419 (1958) [Russisch]. Kurnakov-Inst. allgem. anorg. Chem., Akad. Wiss., (UdSSR). K. Hertzog

Die spektralanalytische Bestimmung von Kobalt in Nickelverbindungen und von Nickel in Kobaltverbindungen beschreibt G. Ja. Fateeva[1]. Die Probe wird mit der 5fachen Menge von pulverförmigem Elektrolytkupfer gemischt. 2 g dieses Gemenges werden zu Stäbchen gepreßt (⌀ 8 mm, Länge 6 mm). Als Gegenelektrode dient eine 100 mm lange Kupferelektrode (⌀ 8 mm), die unter einem Winkel von 60° angeschrägt ist. (Elektrodenabstand 2 mm, Stromstärke 6 A, Vorfunkdauer 10 sec, Belichtungsdauer 30 sec, Analysenlinien Co I 3506,315/Ni I 3507,694 und Ni I 3002,491/Co I 2995,150 Å.) 0,001—1% Eisen stören nicht.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 461 (1958) [Russisch]. H. Wunderlich

Zum papierchromatographischen Nachweis und zur halbquantitativen Bestimmung kleiner Vanadiumgehalte in Böden arbeitet H. Agrinier[1] im aufsteigenden Verfahren mit einem Laufmittel aus Ammoniak und Wasserstoffperoxydlösung (9 : 1); dabei wandert Vanadium mit R_f 0,80. Kupfer, Kobalt und Mangan (R_f 1,0) sowie Eisen und Blei (R_f 0) stören auch bei sehr großen Überschüssen nicht. Durch Behandeln mit 8-Oxychinolin können noch 0,01 μg V an Hand der braunvioletten Färbung nachgewiesen werden. Die Abschätzung der Fleckengröße und Farbtiefe liefert genügend übereinstimmende Werte mit colorimetrischen Messungen. In salpetersaurem Medium kann die Nachweisgrenze auf 0,005 μg gesenkt werden.

[1] C. R. Acad. Sci. **246**, 2761—2763 (1958). H. Hartkamp

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Phenothiazinverbindungen lassen sich nach G. Dušinský[1] auf zwei Arten bestimmen. *1. Cerimetrisch.* Man titriert 0,01—0,1 g der Phenothiazinverbindung mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung in 20—30 ml Schwefelsäure, deren Konzentration unten angegeben ist. Bei der Titration tritt Rotfärbung ein und bei Verwendung der Dead stop-Methode bei einer Polarisationsspannung von 200 mV. Bei Verbrauch eines Äquivalentes erreichen Färbung und Stromintensität ein Maximum, bei 2 Äquivalenten (im Endpunkt) ist die Lösung wieder farblos und die Stromstärke erreicht ein Minimum. Bei Phenergan ist nur die elektrometrische Titration genau. —

2. Bromatometrisch. Man titriert mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung in salzsaurem Milieu (siehe unten). Vor der Titration werden 5 ml 10%ige KBr-Lösung zugesetzt. Bei beiden Methoden ist das Äquivalentgewicht in allen Fällen gleich dem halben Molekulargewicht. Coffein, Amphetamin, Codein, Barbitursäurederivate und Tablettenmasse stören die Bestimmung nicht. Die Genauigkeit ist bei Phenergan ± 1,5%, bei den anderen Verbindungen ± 0,5%. Es wurden untersucht: *Diparcol* (N-[2′-Diäthylaminoäthyl]-phenothiazin-hydrochlorid), *Phenergan* (N-[2′-Dimethylamino-2′-methyläthyl]-phenothiazin-hydrochlorid), *Largactyl* (N-[3′-Dimethylaminopropyl]-3-chlorphenothiazin), *Prochlorperazin* (Bis-Maleat des N-[1″-Methyl-4″-piperazinyl]-3-chlorphenothiazins). — Folgende Säurekonzentrationen sind in der Cerimetrie (Bromatometrie) anzuwenden: Für *Chlorpromazin* 0,1 n bis 1 n H_2SO_4 (2 n bis 3 n HCl); für *Prochlorperazin* 0,1 n bis 1 n H_2SO_4 (2 n bis 3 n HCl); für *Diparcol* 1 n bis 1,5 n H_2SO_4 (2 n bis 3 n HCl); für Phenergan 1,2 n bis 1,4 n H_2SO_4 (2 n bis 3 n HCl).

[1] Pharmazie **13**, 478—480 (1958). Inst. Arzneimittelunters., Bratislava (ČSR). B. Rossmann

Glykoside. *Salicin* kann nach papierchromatographischer Isolierung [Whatman Nr. 1; Butanol-Essigsäure-Wasser (4 : 1 : 5), $R_f = 0{,}57$; Essigsäureäthylester-Essigsäure-Wasser (60 : 17 : 17,5; $R_f = 0{,}86$)] unmittelbar im Chromatogramm nachgewiesen und halbquantitativ bestimmt werden. A. Persson[1] geht bei diesem Verfahren von einer Beobachtung von H. A. D. Jowett und C. E. Potter[2] aus, wonach geschmolzenes Salicin mit Schwefelsäure eine rot gefärbte Verbindung liefert. Das getrocknete Chromatogramm wird mit 2 n Schwefelsäure besprüht, erneut getrocknet und dann in einem heizbaren Exsiccator auf 75—80° C erwärmt. Nach 1—2 min nehmen die Salicinflecken deutliche Rosafarbe an. Direkte Extinktionsmessungen am Chromatogramm ergeben einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen integraler Extinktion und Konzentration bzw. Menge (Photometer EEL X 110).

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 269—270 (1958). Royal School of Forestry, Stockholm (Schweden). — [2] Pharmac. J. **1902**, 157. H. Hartkamp

Die colorimetrische Bestimmung von Hesperidin und Eriodictin in Citrin wird von K. Murai[1] auf Grund der Farbreaktion mit Dimethyl-p-phenylendiamin durchgeführt, nachdem die beiden Verbindungen vorher mit Hilfe der Papierchromatographie voneinander getrennt worden sind. — *Arbeitsweise.* Man hydrolysiert die Citrinprobe, trägt einen aliquoten Teil des Hydrolysats auf Filtrierpapier auf und chromatographiert aufsteigend bei 20—21° C unter Verwendung von dest. Wasser, das mit Benzol gesättigt ist, als beweglicher Phase. Die R_f-Werte der beiden Verbindungen sind: Hesperidin 0,44; Eriodictin 0,11. Die bei den angegebenen R_f-Werten erhaltenen Substanzflecke werden mit 20%iger wäßriger Pyridinlösung extrahiert. Die Pyridinextrakte werden mit Pufferlösung nach Kolthoff-Vleeschhauwer auf p_H 8,2 eingestellt und mit Dimethyl-p-phenylendiaminhydrochloridlösung (als Farbreagens) und Natriumhypochloritlösung (als Oxydationsmittel) versetzt. Man extrahiert die blaue Farbverbindung mit Isobutanol und mißt die Extinktion bei 620 mμ. Die Eichkurve ist für beide Verbindungen identisch und folgt im Konzentrationsbereich von 0—50 μg Hesperidin bzw. Eriodictin/ml dem Beerschen Gesetz.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 745—748 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Nara Med. College (Japan). K. Machner

Aus einer *Mischung von Digitalis purpurea-Glykosiden* lassen sich *Desacetyldigilanid A und B* von *Digitoxin* und *Gitoxin* nach K. J. HARKISS und G. J. RIGBY[1] mittels der automatischen Gegenstromapparatur nach L. C. CRAIG, W. HAUSMANN, E. H. AHRENS und E. J. HARFENIST[2] trennen. Als Lösungsmittel wird die auch bei der Papierchromatographie benutzte Mischung von Äthylacetat-Benzol-Wasser (86 : 14 : 50) verwandt. Die Glykosidmischung wird zunächst mit je 30 ml der oberen und unteren Phase 2 Std geschüttelt, und dann wird in einem Standzylinder die obere Phase auf 40 ml, die untere auf 50 ml ergänzt. Diese 90 ml werden in das erste Rohr der Apparatur gefüllt, während in die restlichen 49 Rohre je 50 ml der unteren Phase eingefüllt werden. Die Röhren werden 5 min geschüttelt und 20 min zur Trennung der Schichten stehen gelassen. 10 ml jeder Phase werden zur Trockne verdampft und mit 4 ml Äthanol und 2 ml Wasser aufgenommen. Nach Zusatz von je 2 ml 2%iger äthanolischer 3,5-Dinitrobenzoesäurelösung werden die Röhrchen 15 min im Wasserbad von 20° C gehalten, dann wird je 1 ml 1 n Natronlauge zugegeben und mit Äthanol auf 10 ml ergänzt. Nach Filtration wird die maximale Extinktion bei 535 mμ gegen einen Blindversuch gemessen. Aus den Ergebnissen läßt sich das Gewicht jeder Stufe errechnen und eine Verteilungskurve aufzeichnen. Mittels mathematischer Ableitung geben Verff. auch eine theoretisch berechnete Kurve an, die mit den experimentellen gut übereinstimmt. Es konnte daraus geschlossen werden, daß das Handelspräparat Digitoxin etwas Gitoxin enthält. Die Papierchromatographie des Digitoxins hat diese Feststellung bestätigt.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **10**, 237—241 (1958). Univ. Manchester (England). — [2] Analyt. Chemistry **23**, 1236 (1951); vgl. diese Z. **136**, 443 (1952). B. ROSSMANN

Alkaloide. *Über die quantitative Bestimmung von Spartein (Sp) als Dipikrat und seine papierchromatographischen Eigenschaften* berichtet H. SCHINDLER[1]. — *Verfahren.* Man löst 40—45 mg Sp-Sulfat (genau gewogen) in Wasser, fügt 2 ml (25%ige?) Kalilauge zu und schüttelt die Lösung 5 mal mit je 25 ml Äther (Ae) aus. Die 1 Std lang über geglühtem Natriumsulfat getrockneten Ae-Auszüge versetzt man mit 5 ml gesätt. Pikrinsäurelösung in Ae, saugt nach längerem Stehen den entstandenen Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel G 3 ab, wäscht ihn mit Ae aus, trocknet ihn 30 min lang bei 100° C, dann im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz und wägt. 1 g Dipikrat entspricht 0,3381 g Spartein. — Zur Ermittelung des Sp-Gehaltes von *Besenginster* zerkleinert man das Pflanzenmaterial, trocknet es bei 70° C, pulvert und unterwirft 6 g des Drogenpulvers nach Aufschwemmen in 3 ml 25%iger Kalilauge enthaltendem Wasser der Wasserdampfdestillation. Das Destillat fängt man in schwach schwefelsaurem Wasser auf. Nach dem Extrahieren des mit 2 ml Kalilauge und 50 g Kochsalz versetzten Destillates mit 5 mal 25 ml Ae verfährt man wie oben. Sp-haltige *Infuse* und *alkoholische Tinkturen* destilliert man nach Alkalisieren mit Kalilauge ebenfalls mit Wasserdampf und führt die Pikratfällung wie beschrieben durch. — *Papierchromatographie.* Sie erfolgt auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043 bM absteigend mit Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 1). Die zum Vergleich dienende Sp-sulfatlösung versetzt man zweckmäßig mit einigen Tropfen Ammoniak, um eine lange Schwanzbildung zu vermeiden. Beim Besprühen mit nach AMELINK modifiziertem Dragendorff-Reagens läßt sich Sp mit R_f 0,68 in Form eines orangeroten Fleckens sichtbar machen. In homöopathischen Zubereitungen kann Sp nach der dargestellten Methode nicht bestimmt werden, da diese aus den frischen Blüten des Besenginsters gewonnen werden. Deren Papierchromatogramme zeigen dagegen neben Sp eine Anzahl anderer Substanzen, deren R_f-Werte und analytisches Verhalten in einer Tabelle zusammengestellt sind.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **98**, 832—834 (1958). Fa. Dr. Wilmar Schwabe, Karlsruhe-Durlach. K. SÖLLNER